

# **Einsatzmöglichkeiten nativer und modifizierter poröser Glasmembranen in Vanadium Redox-Flow Batterien**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

Vorgelegt von  
Horst Mögelin  
aus Halle an der Saale

Genehmigt von der Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau  
der Technischen Universität Clausthal

Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik

Tag der mündlichen Prüfung

06.12.2019

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling

Technische Universität Clausthal

Vorsitzender der Prüfungskommission

Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Technische Universität Clausthal

Betreuer

Apl. Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz

Technische Universität Clausthal

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Dirk Enke

Universität Leipzig

<b>I.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>II.</b>	<b>Problemstellung</b>	<b>5</b>
<b>III.</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>8</b>
	A. Energiespeicher	8
	1. Allgemeines	8
	2. Batterien	10
	3. Redox-Flow Batterien	12
	4. Vanadium Redox-Flow Batterien	15
	B. Membranen	17
	1. Grundlagen und Anforderungen an Membranen	17
	2. Selektivität und Leitungsmechanismen	19
	C. Poröse Gläser	20
	1. Herstellung und Eigenschaften	21
	2. Chemische Modifizierung	24
	3. Oberflächenmodifikationen	24
	a) Sulfonsäuregruppen	24
	b) Trimethylammoniumchlorid	25
	c) Propylpyridinium	26
	4. Charakterisierung	27
	a) Porosität und Textur	27
	b) Modifikationen	29
<b>IV.</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>33</b>
	A. Herstellung und Systematik der porösen Glasmembranen	33
	B. Aufbau der Messzellen	35
	C. Elektrochemische Eigenschaften	39
	1. Polarisation	39
	2. Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie	41
	3. Selbstentladungsverhalten	44
	4. Lade-/Entlade-Zyklen	44
	a) Wirkungsgrade	45
	b) Kapazität	46
<b>V.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>47</b>
	A. Oberflächeneigenschaften der Membranen	47
	1. Polymermembranen	47
	2. Native Glasmembranen	47
	3. Modifizierte Glasmembranen	48

B.	Elektrochemische Eigenschaften der Membranen	52
1.	Elektrische Kennlinien	52
2.	Membranwiderstand	56
3.	Selbstentladungscharakteristik	58
4.	Zyklisierungen - Wirkungsgrade und Kapazität	60
<b>VI.</b>	<b>Diskussion</b>	<b>67</b>
<b>VII.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>73</b>
<b>VIII.</b>	<b>Ausblick</b>	<b>74</b>
<b>IX.</b>	<b>Danksagung</b>	<b>76</b>
<b>X.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>77</b>
<b>XI.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>86</b>
<b>XII.</b>	<b>Abbildungs- und Tabellenverzeichnis</b>	<b>88</b>
<b>XIII.</b>	<b>Liste der Publikationen des Autors</b>	<b>91</b>
<b>XIV.</b>	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>93</b>

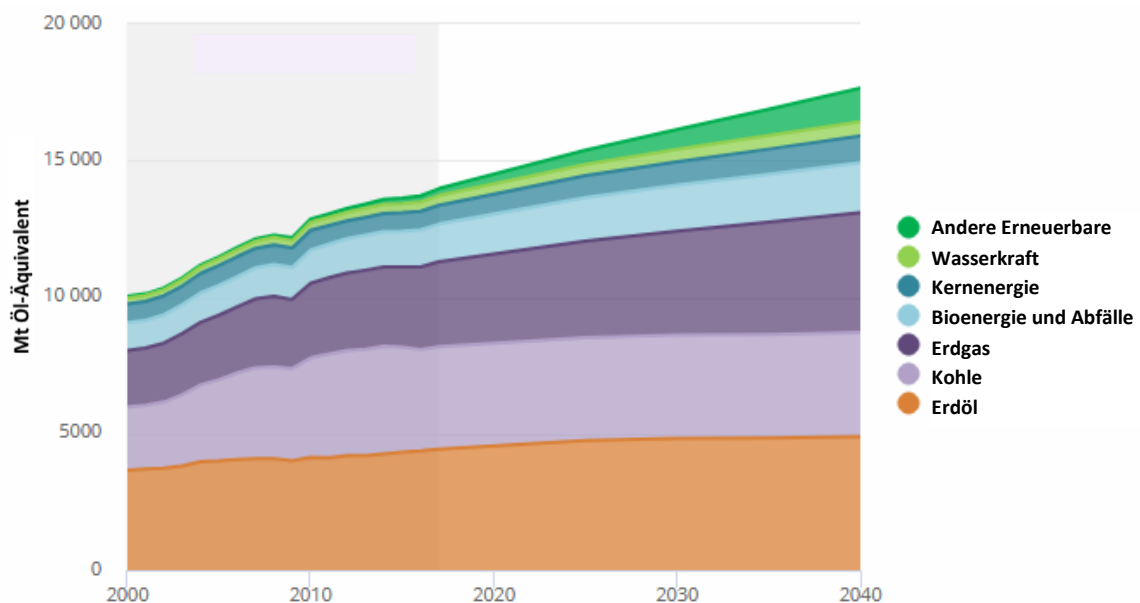


## I. Einleitung

Für die Deckung der verschiedenen Bedürfnisse einer steigenden Weltpopulation müssen jährlich wachsende Energiemengen in unterschiedlichen Formen dem Weltwirtschaftssystem zugeführt werden. Der größte Bedarf besteht zurzeit vor allem in Form von mechanischer Energie im Verkehrssektor sowie Wärme für industrielle Prozesse, aber beispielsweise auch zur Temperierung von Wohnräumen. Aktuell werden zur Bereitstellung der erforderlichen Energiemengen größtenteils fossile Rohstoffe verwendet (**Abb. 1**). In den westlich geprägten Ländern wird diese Energie immer häufiger zunächst in Form von elektrischer Energie in Großkraftwerken zur Verfügung gestellt und erst am Ort des Verbrauchs wieder in die tatsächlich genutzte Energieform umgewandelt. Dabei werden derzeit derart große Mengen an Treibhausgasen emittiert, dass die dauerhafte Aufnahme- und Beseitigungskapazität der Umwelt überschritten wird. Der sogenannte „Earth Overshoot Day“, der das Datum markiert, ab dem die natürlichen Ressourcen der Erde überstrapaziert werden, rückt dabei in jedem Jahr weiter im Kalender nach vorn [1].

Für eine nachhaltige Entwicklung entsprechend der Definition der Brundtland Kommission<sup>1</sup> ist es daher essentiell, die Energiebereitstellung auf Energieträger mit möglichst geringen Emissionen und auf solche, die regelmäßig und kurzfristig ohne menschliches Zutun verfügbar sind, die sogenannten „Erneuerbaren Energien“, umzustellen [2]. Vor allem in den Industrieländern ist durch politisches Umsteuern in den letzten Jahren eine steigende Gewinnung elektrischer Energie insbesondere aus Solar- und Windenergieanlagen zu beobachten (**Abb. 2**).

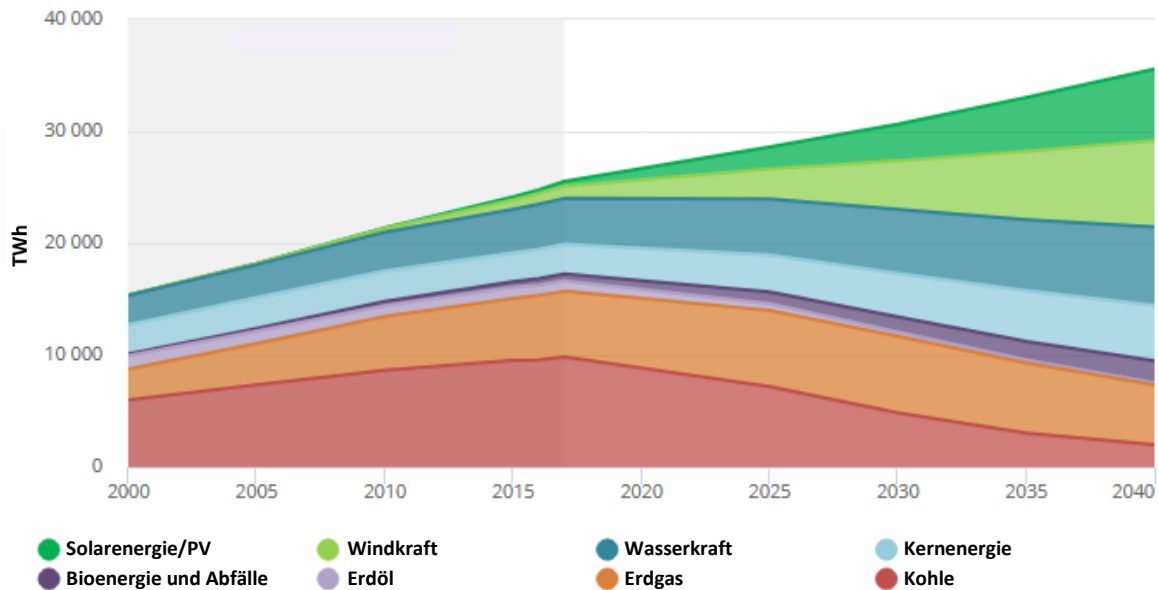
Da diese Darbietungsformen sehr stark schwankenden Einflüssen unterliegen, ist deren Aufkommen in Häufigkeit und Menge zum einen nur schwer langfristig prognostizierbar und zum anderen nur schwer in eine zeitliche Deckung mit dem tatsächlichen Energiebedarf zu bringen.



**Abbildung 1:** Weltweiter Gesamtprimärenergiebedarf, New Policies Scenario nach [3].

<sup>1</sup> „Nachhaltige Entwicklung ist eine Entwicklung, die die Bedürfnisse der Gegenwart befriedigt, ohne zu riskieren, dass künftige Generationen ihre eigenen Bedürfnisse nicht befriedigen können.“

## I. Einleitung



**Abbildung 2:** Erzeugung elektrischer Energie (weltweit), Sustainable Development Scenario nach [3].

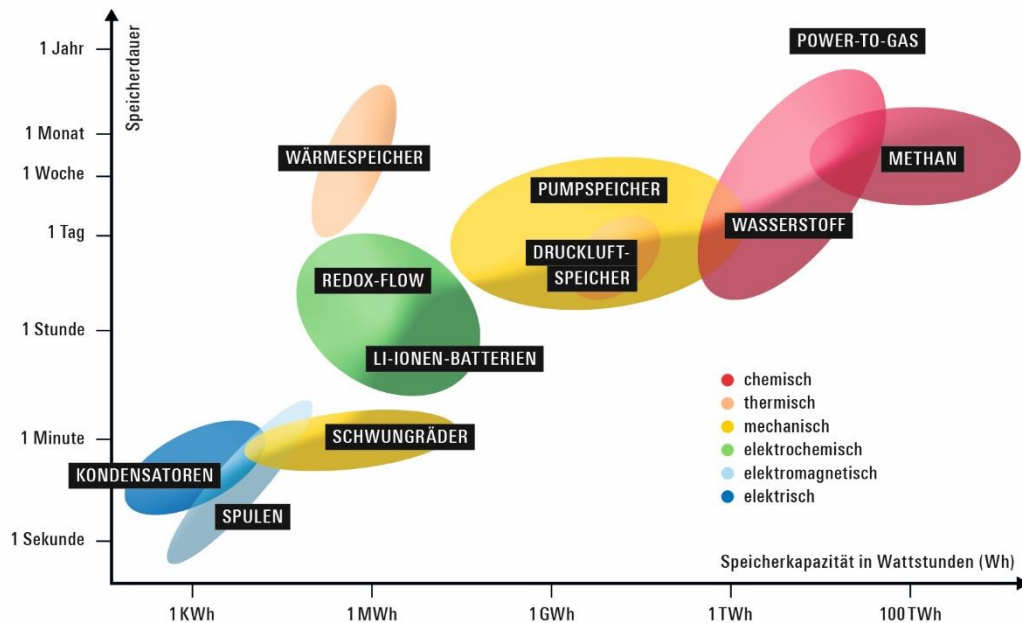
Im Zuge der Umstellung des globalen Energiesystems auf rein nachhaltige und erneuerbare Ressourcen ist es daher notwendig, geeignete Methoden für eine Zwischenspeicherung der aus regenerativen Quellen stammenden elektrischen Energie zu finden. Eine Übersicht der verschiedenen, heute zur Verfügung stehenden Technologien sowie deren Speicherkapazität und Speicherdauer findet sich in **Abbildung 3**. Eine dieser Möglichkeiten ist die Speicherung in Form von chemischer Bindungsenergie, was in Akkumulatoren erfolgt. Als Starter-Batterie im Automobil sind Blei-Akkumulatoren weithin und seit Jahrzehnten bekannt. Aufgrund ihrer höheren Energiedichte, finden in modernen und mobilen Kommunikationsgeräten wie Laptops, Tablets und Mobiltelefonen vor allem Lithium-Ionen-Akkumulatoren Verwendung. Die als Redox-Flow Batterien (RFB) bezeichnete Speichertechnologie, welche in dieser Untersuchung maßgeblich zur Anwendung kommt, ist bislang nur einem relativ kleinen, aber zuletzt stark wachsenden akademischen Kreis geläufig.

In den einzelnen Zellen einer RFB wird in einer Redoxreaktion ein flüssiger Elektrolyt eingesetzt und in diesem elektrische Energie direkt in chemische Energie umgewandelt, die dann dauerhaft in der Flüssigkeit gespeichert werden kann.

Während die elektrische Leistung einer RFB vor allem von deren Zellfläche bestimmt wird, kann der flüssige Elektrolyt in externen Tanks gelagert werden. Es ergibt sich eine räumliche Trennung zwischen der Leistungserbringung und der eingespeicherten Energiemenge. Auf diese Weise können beide unabhängig voneinander skaliert werden. Durch Variation der Anzahl an seriell und parallel geschalteten Zellen („Stacks“) kann ein Leistungsbereich von wenigen Kilowatt bis hin zu mehreren Megawatt erreicht werden. Die Menge an eingespeicherter Energie hängt von der Energiedichte und dem zur Verfügung gestellten Tankvolumen ab und kann im Bereich weniger Kilowattstunden bis hin zu einigen Megawattstunden variiert werden.

Die derzeit bekannteste und am besten untersuchte unter den RFB ist die Vanadium Redox-Flow Batterie (VFB). In dieser kommen an beiden Polen Vanadium-Salze in schwefelsaurer Lösung zur Anwendung. Ein großer Vorteil dieses Systems besteht darin, dass ein Übergang von Ionen der Kathodenseite zur Anodenseite und umgekehrt lediglich zur Entladung der Batterie nicht aber zu

## Energiespeicher im Vergleich



**Abbildung 3:** Vergleich verschiedener Energiespeicher hinsichtlich ihrer Speicherkapazität und -dauer nach [4].

einer dauerhaften Kreuzkontamination führt. Das Konzept der VFB wurde zum ersten Mal im Jahre 1986 wissenschaftlich von Skyllas-Kazacos et. al. [5] eingehend untersucht und beschrieben. Da sie den harschen chemischen Bedingungen des Elektrolyten dauerhaft widerstehen müssen, kommen in RFB seit jeher vor allem protonenleitende Polymermembranen zum Einsatz. Ihre Aufgabe in der VFB ist die stoffliche Trennung des positiven vom negativen Elektrolyten. Gleichzeitig erlaubt die Membran durch ihre Protonenleitfähigkeit den Schluss des elektrischen Kreises.

Durch den hohen chemischen wie auch energetischen Aufwand bei ihrer Herstellung und da sie aktuell noch nicht in großen Mengen hergestellt werden, sind diese Membranen vergleichsweise teuer. Durch Verwendung alternativer Materialien und Materialkombinationen kann eine deutliche Verringerung der Kosten des Membranmaterials erreicht werden [6].

Mit Hilfe von rein mechanisch wirkenden Separatoren, können zwar die Herstellkosten der RFB-Systeme verringert werden. Die Trennwirkung dieser Materialien beruht allein auf deren Porosität. Dies führt jedoch in der Regel zu einer erhöhten Ionenwanderung und damit einhergehender Selbstentladung oder bei sehr kleinen Poren zu einer drastisch verringerten Leistung.

Ein vor allem als Katalysatorträger weithin bekanntes System stellen poröse Gläser dar. Das Porensystem von porösen Glasformkörpern kann durch verschiedene Methoden derart beeinflusst werden, dass sich Poren mit mittleren Durchmessern von wenigen Nanometern (Molekularsiebe) bis einigen Millimetern (Glasschaum) darstellen lassen. Durch die Wahl geeigneter Rohstoffe in der richtigen Zusammensetzung und mit einem entsprechenden Temperaturprogramm kann bei der Herstellung von Natriumborosilikatgläsern deren Porengröße ganz gezielt im Bereich weniger Nanometer bis zu Mikrometern eingestellt werden („Controlled Pore Glass“ – CPG). Durch eine geschickte mechanische Nachbearbeitung ist es möglich, diese Gläser in Form von flachen porösen Glasmembranen herzustellen [7]. Weiterhin kann die innere Oberfläche der Poren ganz gezielt chemisch verändert werden [8, 9, 10]. Hieraus ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, ein neuartiges und

## I. Einleitung

potentiell günstiges Membranmaterial mit gezielt auf das Einsatzgebiet abgestimmten Eigenschaften auf der Basis poröser Gläser zu entwickeln.

In dieser Arbeit werden nun die beiden genannten Technologien zusammengeführt und unveränderte („native“) wie auch verschiedenartig modifizierte poröse Glasmembranen auf deren Tauglichkeit in der VFB hin untersucht. Ziel dieser Untersuchungen ist es, ein neuartiges und potentiell kostengünstiges Membranmaterial für die Anwendung in VFBs zu entwickeln und somit einen Beitrag zur Erforschung moderner und preiswerter Energiespeicher zu leisten.

## II. Problemstellung

Bei der Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten von porösen Glasmembranen in Redox-Flow Batterien werden zwei Forschungsfelder mit großem Anwendungspotential zusammengeführt. RFB gelten als sehr vielversprechende Kandidaten bei der Suche nach effizienten und zuverlässigen Energiespeichern. Die besonderen Eigenschaften poröser Gläser machen sie zu einem speziell für elektrochemische Anwendungen interessanten Membranmaterial.

Prinzipiell können poröse Glasmembranen in einem weiten Temperaturbereich von unter 0°C bis zu 500°C und in verschiedensten Lösungsmitteln eingesetzt werden, ohne dass es zu nennenswerten Veränderungen der textuellen oder strukturellen Eigenschaften des Materials kommt. Aufgrund ihrer schwammartig vernetzten Struktur können sie auch relativ hohen Spannungen, Drücken sowie Stoßbelastungen widerstehen.

Basierend auf einer gezielt beeinflussten Phasentrennung, können innerhalb des Glasnetzwerks von Alkaliborosilikatgläsern Porengrößen im Mikro-, Meso- bzw. Makroporenbereich erzeugt werden. Gleichzeitig ermöglichen die reaktiven Silanol- und Boranol-Gruppen an der Oberfläche dieser Poren, die mit einer Konzentration zwischen 4 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup> und 6 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup> auftreten, eine Vielzahl von Modifizierungen, Aktivierungen und Funktionalisierungen. Durch die gezielte Modifizierung des bei der Herstellung angewandten partiellen VYCOR®-Verfahrens lassen sich zudem feindisperse Ablagerungen innerhalb der Poren erzeugen [11]. Dies führt zu einer weiteren Verengung des Porensystems sowie einer weitaus größeren inneren Oberfläche und somit auch zu einer höheren Anzahl an funktionellen Gruppen.

In der Anwendung in VFB hat die Wahl des Porengrößenbereichs maßgeblichen Einfluss sowohl auf die maximal erreichbare Stromdichte als auch auf den unerwünschten Durchtritt von Vanadium-Kationen, dem sogenannten „Crossover“. Durch den Einsatz komplexerer chemischer Prozesse ist es zusätzlich möglich, weitere funktionelle Gruppen an die oberflächlichen OH-Gruppen zu binden und so die Oberfläche zu modifizieren. Hierdurch lassen sich Eigenschaften wie Polarität und Acidität gezielt einstellen. So können beispielsweise Sulfonsäure-Gruppen an der Oberfläche gebunden werden, die dann als starke Protonendonatoren wirken können. Da dies dieselben Gruppen sind, die auch dem in dieser Arbeit verwendeten Referenz-Material Nafion™ seine hohe Protonenleitfähigkeit verleihen, wäre durch diese Modifikation eine Erhöhung der Protonenleitfähigkeit der porösen Gläser um einige Größenordnungen zu erwarten.

Die bisher verwendeten auf Polymeren basierenden Membranen haben den großen Nachteil, dass sie in der Regel relativ schnell altern. Selbst bei Anlagen, die das besonders widerstandsfähige Material Nafion™ verwenden, wird von einer Standzeit von maximal 10 Jahren ausgegangen. Da die Oberflächengruppen poröser Gläser von Mineralsäuren nicht angegriffen werden, sind sie in diesen Milieus quasi inert und weisen demzufolge keine Alterungserscheinungen auf. Weiterhin ermöglichen poröse Gläser damit auch den Einsatz in gänzlich neuen RFB-Systemen unter Verwendung alternativer Lösungsmittel sowie Redox-Paar-Kombinationen (vgl. Ionische Flüssigkeiten, Organische RFB).

Das größte Problem in der technischen Anwendung stellt derzeit noch die hohe Bruchanfälligkeit der porösen Glasmembranen gegenüber Scherkräften und inneren Spannungen dar. Neue Entwicklungen

## II. Problemstellung

zu ultradünnen Glasfolien, welche auch bei Biegeradien von wenigen Zentimetern noch stabil sind und so die dauerhafte Lagerung in Form von Coils ermöglichen, lassen hier aber weitere vielversprechende Möglichkeiten für die Zukunft erkennen [12].

Die relativ einfache Herstellung der porösen Gläser auf der Grundlage von Basischemikalien ermöglicht potentiell niedrige Kosten bei einer zukünftigen serienmäßigen Umsetzung. In Kombination mit der hohen potentiellen Standzeit dieser Materialien könnten somit sowohl die Investitions- als auch die Instandhaltungskosten zukünftiger RFB-Systeme deutlich reduziert werden. Dies ist einer der Hauptvorteile im Vergleich zu den aktuell verwendeten Polymermembranen.

All diese vorteilhaften Eigenschaften machen poröse Glasmembranen zu einem hoch interessanten Kandidaten für die Anwendung als Separatormaterial unter den harschen Bedingungen, wie sie beim Betrieb von Vanadium Redox-Flow Batterien auftreten. Kürzliche Untersuchungen von Michos et al. bezüglich der verschiedenen Vor- und Nachteile von mesoporösen VYCOR®-Glasmembranen mit einer festen Porengröße von 4 nm konnten insbesondere eine hohe Langzeit-Stabilität über eine Vielzahl von Batteriezyklen demonstrieren [13]. Das unterstreicht die Bedeutung und Zukunftsfähigkeit dieser Materialien in diesem Anwendungsbereich.

Auf der Basis der oben genannten Vorüberlegungen sollen in der vorliegenden Arbeit die Einflüsse der Parameter

- ▶ Porengröße,
- ▶ Porenstruktur (Netzwerk, feindisperses  $\text{SiO}_2$ ),
- ▶ Membrandicke und
- ▶ Oberflächenfunktionalisierung bzw. Beladung

auf die Eignung der porösen Glasmembranen als Separatormaterial in VFB systematisch charakterisiert und evaluiert werden. Dazu werden die für die verschiedenen Membranen erhaltenen Daten und Parameter mit denen von kommerziell verwendetem Nafion™ verglichen und im Hinblick auf eine optimale Membranperformance in VFB definiert.

Folgende zentrale Fragestellungen werden somit im Rahmen der vorgelegten Arbeit untersucht:

- Wie kann ein Zellaufbau realisiert werden, der den Betrieb einer VFB mit porösen Glasmembranen im Labormaßstab dauerhaft ermöglicht?
- Bei welcher Kombination aus Porendurchmesser, Membrandicke und Oberflächenmodifikation kann eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit erreicht werden?
- Wie kann eine effektive Trennung von Anoden- und Kathodenraum erreicht bzw. das Vanadiumionen-Crossover wirksam verhindert werden?
- Hat die Porenstruktur (Netzwerk, feindisperses  $\text{SiO}_2$ ) bei sonst vergleichbaren Bedingungen einen Einfluss auf die Performance der Membranen?
- Durch welche Parameter kann die Stromdichte maximiert werden?
- Wirkt sich die Verwendung der porösen Glasmembranen in schwefelsaurer Vanadiumsalzlösung auf die textuelle und strukturelle Stabilität der Membranen aus?

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Membranen kommen dabei folgende Methoden zum Einsatz:

## II. Problemstellung

- ▶ Polarisation (U-/j-Kennlinie)
- ▶ Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
- ▶ Selbstentladungsverhalten
- ▶ Lade-/Entlade-Zyklisierung

Ziel dieser Arbeit ist es schließlich, anhand der verwendeten Membranen eine oder gegebenenfalls für verschiedene Anwendungsfälle (Fahrweisen der Batterie) ideale Membran-Modifikation/en zu entwickeln.

## III. Theoretische Grundlagen

### A. Energiespeicher

#### 1. Allgemeines

Die moderne Welt der Energieversorgung ist ohne die verschiedenen Systeme zur Energiespeicherung nicht mehr denkbar. Energie wird dabei in verschiedenen Formen und in verschiedenen Mengen großtechnisch zwischengespeichert. Eine Einteilung kann dabei in chemische (z. B. in Form von leicht oxidierbaren Basischemikalien wie Wasserstoff, Methan oder Methanol), thermische (Wärmespeicher), mechanische (Schwungrad), potentielle (Druckluft- und Pumpspeicher) und elektrische (Kondensatoren) sowie in Mischformen wie elektromagnetische (in Spulen) und elektrochemische (Batterien) Speicher vorgenommen werden (vgl. **Abb. 3**). Um eine Vorstellung von den Größenordnungen aktueller Systeme im Vergleich zum untersuchten System zu bekommen und insbesondere die darin enthaltene technologische Neuerung zu verdeutlichen, soll an dieser Stelle ein kurzer Überblick über die genannten Systeme gegeben werden.

Zur Speicherung besonders großer Energiemengen eignen sich insbesondere chemische Speicher. Bereits jetzt werden große Mengen an Methan (CH<sub>4</sub>) in Form von fossilem Erdgas in den Sommermonaten in unterirdischen Kavernen- und Porenspeichern eingelagert, um auf diese in den Wintermonaten vor allem zu Heizzwecken zurückgreifen zu können. Nach den USA, Russland und der Ukraine hat Deutschland den vierten Platz in der Weltrangliste der Erdgasspeichervolumina [14]. In deutschen Speichern können bis zu 24.6 Mrd m<sup>3</sup> Erdgas (rd. 350 TWh) und somit etwa 28 % des Jahresbedarfs des Landes gelagert werden. Die Bedeutung der Erdgasinfrastruktur auf dem Wege zu einer emissionsarmen Wirtschaft wird bereits jetzt deutlich. Bei der Verbrennung von Erdgas werden etwa 20 % weniger CO<sub>2</sub> emittiert, als bei der Verbrennung von Heizöl. Im Betrieb von Fahrzeugen ergeben sich zusätzlich um bis zu 100 % geringere Emissionen an Feinstaub und 80 % bis 90 % geringere Werte für Stickoxide. Insbesondere vor dem Hintergrund der diskutierten Schadstoffgrenzwerte in Großstädten bietet sich hier ein großes Potential. Für zukünftige Anwendungen sollen zudem LKWs mit verflüssigtem Erdgas (LNG) betrieben werden [15]. Eine weitere Verringerung der Emissionen lässt sich prinzipiell dadurch erreichen, dass Wasserstoff und Methan aus erneuerbaren Quellen gewonnen und dem Erdgas beigemischt werden. Die Gewinnung von erneuerbarem Wasserstoff kann aus der Elektrolyse von Wasser mittels erneuerbarer Energien erreicht werden. In einem weiteren Schritt kann dieser Wasserstoff beispielsweise mit atmosphärischem oder aus der Aufreinigung von Biogas gewonnenem CO<sub>2</sub> zu Methan umgewandelt werden und somit vollumfänglich in das bereits bestehende Erdgasnetz eingespeist und damit auch gespeichert werden. Die prinzipielle Reaktionsgleichung dieses „Methanisierung“ genannten Schrittes ist in (I) angegeben.



Dieses Konzept wird derzeit unter dem Namen „power-to-gas“ intensiv diskutiert und gilt als Paradebeispiel in der Diskussion um die Sektorenkopplung zwischen Raumklimatisierung, Verkehr, Industrie und Energiewirtschaft. Ein erster kommerzieller Anbieter vertreibt bereits unter dem Namen „Windgas“ ein Produkt, welches eine flächendeckende Einführung von Elektrolyseuren und die Erzeugung und Einspeisung von regenerativem Wasserstoff fördern soll [16]. Es ist jedoch zu beachten, dass sich aufgrund der vielen Energieumwandlungsschritte nur ein geringer Gesamt-



### III. Theoretische Grundlagen

wirkungsgrad ergibt. Allein der Wirkungsgrad über die beiden Schritte der Elektrolyse und Methanisierung wird derzeit mit etwa 62 % angegeben [17]. Aktuelle Forschungsprojekte zur Erhöhung der Ausbeuten und Verringerung der Verluste zielen auf eine weitere Erhöhung der Effizienz dieser Technologie.

Der größte Vorteil der mechanischen Speicher ist deren zügige Abrufbarkeit innerhalb weniger Minuten oder Sekunden. Hierdurch kann schnell auf Schwankungen reagiert werden, wodurch ein großer Beitrag zur Stabilisierung des Netzbetriebs erreicht wird. Eine technologisch relativ einfache Umsetzung zur Speicherung von Energie ist die Umwandlung elektrischer Energie in potentielle Energie der Lage, indem beispielsweise Wasser von einem unteren Becken in ein höher gelegenes gepumpt wird und bei höherem Bedarf der Prozess wieder umgekehrt wird. Auf diese Weise erfolgt in Pumpspeicherkraftwerken ein Ausgleich zwischen Phasen niedriger Strompreise bei hoher oder überschüssiger Erzeugung und Phasen hohen Bedarfs. In der Zeit zwischen 2010 und 2016 wurden auf diese Weise zwischen 6.3 TWh und 5.5 TWh (jeweils netto) jährlich allein in Deutschland erzeugt und somit zwischengespeichert [18]. Technische Wirkungsgrade liegen im Bereich von 75 % bis 85 %. [19]. Deutlich geringere Anteile an der mechanischen Energiespeicherung haben Druckluft- und Schwungradspeicher. In Druckluftspeichern wird durch Verdichter ein hoher Druck erzeugt und die Druckluft beispielsweise in ausgesohnten Kavernen zwischengespeichert. Anschließend wird die Luft in Turbinen wieder entspannt. Aufgrund der thermodynamischen Gesetze muss beim Verdichten Wärme abgeführt und diese beim Entspannen der Luft wiederum zugeführt werden. Werden diese Wärmemengen an die Umwelt abgeführt und später wiederum über Gasturbinen zugeführt, ergibt sich bei der Nutzung von Druckluftspeichern ein relativ geringer Wirkungsgrad von 42 % bis 54 % und ein zusätzlicher Ausstoß an CO<sub>2</sub>-Emissionen. Weltweit sind derzeit zwei Anlagen im Betrieb. Die größte Anlage dieses Typs befindet sich im deutschen Hunstorf, wird seit 1978 betrieben und kann eine maximale Leistung von 320 MW erreichen. Zur Steigerung des Gesamtwirkungsgrades einer solchen Anlage soll zukünftig eine Koppelung mit einem Wärmespeicher erfolgen. Weiterführende Projekte zur „adiabaten“ Druckluftspeicherung sind jedoch aus wirtschaftlichen Gründen bislang nicht zum Einsatz gekommen [19]. Für die Speicherung in Schwungrädern werden Schwunghmassen über Elektromotoren oder Induktiv in Bewegung gesetzt und erreichen dabei Drehzahlen von bis zu 16 000 Umdrehungen pro Minute [20]. Die aktuell größte derartige Anlage wird in Hazle Township, Pennsylvania in den USA betrieben und verfügt über eine installierte Leistung von 20 MW [21].

Besonders effizient kommen derzeit fossile Energieträger unter Verwendung der Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) zum Einsatz, die entweder wärmegeführt mit dem Nebenprodukt Strom oder stromgeführt Abwärme auskoppeln. Letzteres geschieht vor allem in größeren Kraftwerksblöcken. Aufgrund der Schwankungen der erneuerbaren Energieerzeugung wird es immer wichtiger, flexibel auf verschiedene Nachfrage-Szenarien zu reagieren. Zur Erreichung einer höheren Flexibilität im Kraftwerkseinsatz werden vermehrt Wärmespeicher an den Kraftwerksstandorten installiert. Hierdurch kann eine Entkoppelung der Erzeugung von Wärme- und elektrischer Energie erreicht werden. So wurden beispielsweise in den ostdeutschen Städten mit großen Anschlussdichten im Bereich der Fernwärme zuletzt große Wärmespeicher installiert. Der aktuell größte Speicher seiner Bauart mit einem Wasserinhalt von 50 000 m<sup>3</sup>, was bei dem vorliegenden Temperaturniveau einer Energiemenge von 2 GWh entspricht, befindet sich in Halle an der Saale auf dem Betriebsgelände der Energieversorgung Halle GmbH (EVH) [22]. Perspektivisch können diese Wärmespeicher bei starken Überschüssen an erneuerbarem Strom zusätzlich elektrisch beheizt werden und somit unter Nutzung modernster „power-to-heat“-Technologie einen Beitrag zur Sektorenkopplung leisten.

Rein elektrische Speicher stellen Kondensatoren dar. Der prinzipielle Aufbau stellt sich in Form von zwei aufladbaren, in der Regel metallischen Platten und einer dazwischen liegenden Trennschicht, dem Dielektrikum, dar. Erfolgt eine Ladungstrennung mittels Gleichstrom, so kann die eine der Platten positiv, die andere negativ mit Elektronen aufgeladen werden. Die speicherbare Ladungsmenge ist dabei von der Fläche der Platten, dem Abstand zwischen ihnen sowie der Güte und Durchschlagsfestigkeit des Dielektrikums abhängig. In Superkondensatoren können bis zu 10 kF gespeichert werden. Die spezifische Energie liegt dabei jedoch nur im Bereich von bis zu 10 Wh kg<sup>-1</sup>. Weiterhin ist die Selbstentladung von Kondensatoren teils erheblich, weshalb sie nur für kurzzeitige Anwendungen in Frage kommen, zum Beispiel, um in Straßenbahnen Bremsenergie für Anfahrprozesse wieder zur Verfügung zu stellen oder in der Elektronik, um Spannungen zu glätten [23].

Die Speicherung in Form elektromagnetischer Felder erfolgt in Spulen. Hierbei wird der Effekt genutzt, dass jeder Stromfluss die Bildung eines elektromagnetischen Feldes bewirkt. Die sogenannte Induktivität einer Spule hängt dabei von ihrer Windungszahl, dem von der Spule umfassten Raum sowie dessen Dielektrizität ab. Das Magnetfeld einer Spule bleibt dabei nur so lange bestehen, wie auch ein konstanter Strom fließt. Wird der äußere Stromfluss unterbrochen oder verringert, so wirkt die Spule unter Abbau ihres Magnetfeldes dem entgegen und induziert einen Gegenstrom (Lenzsche Regel) [24]. Eine Energiespeicherung über eine längere Zeit und in nennenswerten Mengen kann daher nur in Supraleitern stattfinden. Die notwendigen Materialien sind jedoch noch sehr teuer und benötigen eine dauerhafte und energieintensive Kühlung auf tiefe Temperaturen zum Teil deutlich unterhalb von - 140°C [25].

Auch, wenn die in Spulen, Kondensatoren und Schwungmassen gespeicherten Energiemengen vergleichsweise gering sind, so spielen diese doch aufgrund ihrer quasi instantanen Wirkung sowie ihrer Verbreitung innerhalb der Übertragungs- und Verteilernetze bzw. in den Generatoren selbst eine elementare Rolle bei der Stabilisierung von elektrischen Verteilernetzen.

Systeme die sich sowohl hinsichtlich der speicherbaren Energiemenge, der Speicherdauer, als auch der technologischen Prinzipien im Mittelfeld der oben genannten Klassifizierung einordnen lassen, stellen die sogenannten „Batterien“ dar. Insbesondere die wiederaufladbaren Sekundärbatterien können Energie akkumulieren (lat. *accumulare* = anhäufen) und werden daher auch heute noch häufig als „Akkumulatoren“ oder kurz „Akkus“ bezeichnet. Die wichtigsten Stationen bei der Entwicklung heutiger Batterien sollen im folgenden Kapitel näher betrachtet werden.

## 2. Batterien

Archäologische Funde aus Mesopotamien datieren die Nutzung erster, vermutlich rituell genutzter Eisen-Kupfer-Batterien bereits auf die Zeit vor Christi Geburt [26]. Die ersten erfolgreichen, wissenschaftlich durchgeführten und belegten Untersuchungen an elektrochemischen Zellen, gehen jedoch auf Alessandro Volta zurück. In der nach ihm benannten „Voltaschen Säule“ ordnete er im Jahre 1800 Kupfer- und Zinkplatten übereinander an, jeweils paarweise getrennt durch mit Salz- oder alkalischen bzw. sauren Lösungen getränktem Karton. Durch die serielle Anordnung der einzelnen Zellen konnten die von ihm zuvor mit der Zunge erspürten Effekte so weit verstärkt werden, dass eine Nutzung in weiterführenden chemischen, physikalischen und elektrophysiologischen Experimenten möglich wurde. Die reihenweise Anordnung einer Vielzahl an einzelnen Zellen wurde analog zu einer militärischen Einheit als „Batterie“ bezeichnet und hat sich unter diesem Begriff als allgemeine

### III. Theoretische Grundlagen

Bezeichnung für elektrochemische Zellen durchgesetzt, auch wenn die genutzten Systeme gegebenenfalls nur über eine einzelne Zelle verfügen [27].

Innerhalb einer solchen elektrochemischen Zelle erfolgt spontan die Oxidation eines unedlen Metalles (hier: Zink) an der einen Elektrode, der sogenannten Anode. Dieses geht als Ion in Lösung. Unter den schwefelsauren Bedingungen der ersten Zellen Voltas erfolgt die Reduktion der in der Lösung vorhandenen Wasserstoff-Ionen (Protonen) an der anderen Elektrode, der Kathode. Im genannten sauren Milieu laufen folgende Reaktionen ab:



Entsprechend der elektrochemischen Spannungsreihe und unter den gegebenen Bedingungen ergibt sich eine theoretische Zellenspannung von etwa 1 V. Durch die serielle Verschaltung mehrerer Einzelzellen lassen sich deutlich höhere Spannungen von bis zu 1 000 V erreichen. Auf diese Weise ist es gelungen, elektrische Energie transportabel und auf Abruf bereitzustellen [28].

Weiterentwicklungen von Voltas Säule mit Kombinationen anderer Metalle gelangen in der Mitte des 19. Jahrhunderts mit der Zink-Braunstein-Primärbatterie von Leclanché [29] oder der wieder aufladbaren Bleibatterie von Planté [30]. Wirklich tragbar wurde die Zink-Braunstein-Batterie, indem dem Elektrolyten - einer Lösung von Aluminiumchlorid - einfaches Mehl beigemischt wurde, wodurch ein erstes System mit einem Gel-Elektrolyten, eine sogenannte „Trockenbatterie“, hergestellt werden konnte. Weitere Systeme wurden mit der Entwicklung der Zink-Luft-Batterie sowie der Silberoxid-Zink-Batterie eingeführt. Letztere kommen noch heute im Format von Knopfzellen in Armbanduhren und Hörgeräten vielfach zum Einsatz. All diese Batterien sind jedoch den Primärzellen zuzuordnen, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie nur einmal genutzt werden können und nach Abgabe ihrer verfügbaren Energie aufwändig zerlegt, aufgereinigt (reduziert) und neu zusammengesetzt werden müssen. Die entsprechenden elektrochemischen Reaktionen sind also nicht durch einfache Umpolung reversibel [31].

Anders verhält es sich bei den sogenannten Sekundärelementen. Bei diesen können die Zellen mehrfach wieder vollständig aufgeladen werden. Das erste und auch bekannteste Modell dieser Art ist die bereits erwähnte Blei-Säure-Batterie, die im Jahre 1860 von Planté auf der Grundlage von Beobachtungen Sinstedens entwickelt wurde [32, 33]. In ihr werden Platten aus Blei und Bleidioxid über Schwefelsäure miteinander in Kontakt gebracht. Weitere Entwicklungen brachten den Nickel-Cadmium-Akkumulator sowie den Nickel-Metallhydrid-Akkumulator hervor, welche aufgrund ihrer relativ hohen Energiedichte besonders in handlichen, mobilen Geräten (z. B. Akkubohrmaschinen) Einzug hielten. Moderne Bleiakkumulatoren erreichen eine spezifische Energie von etwa  $30 \text{ Wh kg}^{-1}$ , Nickel-Cadmium-Batterien immerhin schon von  $50 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Für einen Einsatz als Traktionsbatterien in Elektrofahrzeugen ist diese Größenordnung jedoch immer noch nicht ausreichend, da unter diesen Bedingungen entweder eine zu große Masse dauerhaft mitgeführt oder eine für die praktische Anwendung nur unzureichende Reichweite erzielt werden kann [34].

Deutlich besser für diesen derzeit vieldiskutierten Zweck geeignet sind die Lithium-Ionen-Batterien, mit denen spezifische Energien von bis zu  $130 \text{ Wh kg}^{-1}$  erreicht werden können. Bei diesen Zellen besteht die Anode aus Graphit, in dessen Schichtstruktur Lithiumionen eingelagert werden können, während die Kathode aus pulverförmigem Lithium-Cobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) besteht. In kommerziellen

Anwendungen wird eine Spannung von 3.6 V je Zelle erreicht. Diese vergleichsweise hohe Spannung macht den Einsatz von wässrigen Elektrolyten unmöglich, da die Zersetzungsspannung des Wassers deutlich überschritten wird. Theoretisch liegt diese bei 1.23 V, kann jedoch durch an den Elektroden auftretende Überspannungen etwas erhöht werden. Als Elektrolyte kommen mit Lithiumsalzen versetzte organische Carbonate oder Polymere zur Anwendung. Da die Lithium-Ionen in die Graphit-Elektrode ein- und wieder ausgelagert werden, spricht man auch von der Lithium-Ionentransfer- oder einer sogenannten Shuttle-Batterie. Die Lebensdauer dieser Batterien, die in Anzahl an Zyklen angegeben wird, bis nur noch 80 % der ursprünglichen Kapazität erreicht werden, wird mit etwa 1 000 Zyklen angegeben [35].

Derzeit wird die Weiternutzung solcher „verbrauchten“ Lithium-Ionenbatterien in netzdienlichen Großspeichern diskutiert, da hier ein gezieltes Energiemanagement und Lade-/Entlade-Monitoring eingesetzt werden kann. Dies ist natürlich ein nachhaltiger Ansatz, da auf diese Weise die Nutzungsdauer der Batterien deutlich erhöht werden kann [36]. Die relativ hohe Spannung, die hohe spezifische Energie sowie die hohe Zyklenbeständigkeit machen die Lithiumionenbatterie zu einem Allrounder in mobilen Anwendungen wie Laptops und Tablets bis hin zu Mobiltelefonen. Moderne Systeme lassen auch eine Schnellladung innerhalb weniger Minuten zu, so dass selbst im elektromobilen Einsatz nur noch geringe Komforteinbußen hinzunehmen sind [37].

In den bislang dargestellten Batteriesystemen kommen ausschließlich feste Materialien als Speichermedium zur Anwendung. An festen Elektroden finden im Laufe der Lade- und Entladezyklen chemische Umwandlungen und verschiedene Lösungs- bzw. Einlagerungsprozesse unter Volumenab- bzw. zunahme statt. Die verschiedenen Reaktionsprodukte können dabei inaktiviert werden oder, wie im Falle der Bleibatterie, sich am Boden der Batterie sammeln. Hierdurch geht ein Teil der am Prozess beteiligten Masse verloren. Dies führt unweigerlich zu einem Verlust an Ladungskapazität. Insbesondere im Fall der Zinkbatterie führt die Dendritenbildung sogar zur Zerstörung des Separators und somit durch Kurzschlüsse zur Unbrauchbarkeit der Batterie [38].

Ein relativ neuer Typ an Batterien ist die Redox-Flow Batterie. In ihnen findet die Speicherung der chemischen Energie nicht mehr an festen Elektroden statt, sondern direkt im Elektrolyten. Wird die Energie in einer Flüssigkeit gespeichert, können die genannten Nachteile überwunden werden. Aufgrund der großen Vorteile und der besonderen Bedeutung für die vorliegende Arbeit, soll dieser Batterietyp im folgenden Kapitel eingehend erläutert werden.

### 3. Redox-Flow Batterien

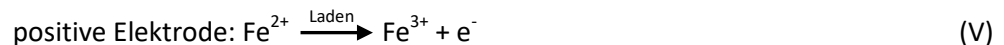
Bereits im Jahr 1889 meldete Friedrich Marx ein „Verfahren zum Aufspeichern elektrischer Energie“ in Form von geladenen Metall-Salzlösungen an. Bei diesem Verfahren kommt Eisen gelöst in Salz- oder Schwefelsäure zum Einsatz. Bereits in dieser ersten Abhandlung werden die beim Umladen der Salz-Ionen auftretenden Farbveränderungen dokumentiert [39].

Als eine der ersten beschriebenen Redox-Flow Batterien als technisches System kann das von Walther Nernst im Jahre 1912 patentierte „Brennstoffelement“ angesehen werden. In diesem brachte er Titansulfat und Thallium- bzw. Cersulfat in schwefelsaurer Lösung mit platinieren Platinplatten als „unangreifbare Elektroden“ in Kontakt und erhielt eine „elektromotorische Kraft von 1 Volt und mehr“ [40]. Allerdings war es für den Betrieb dieser Batterie noch notwendig, sie mit Hilfe von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff wieder aufzuladen, um so die jeweils unterschiedliche

### III. Theoretische Grundlagen

Wertigkeit der Ionen zu erhalten. Die erste rein elektrisch wieder aufladbare RFB mit verschiedenen Ionen in wässriger Lösung wurde dann von Walter Kangro im Jahre 1954 patentiert [41].

Der eigentliche Begriff der „Redox-Flow Batterie“ (RFB) wurde jedoch erstmals Ende der 1970er Jahre vom NASA Lewis Research Centre vorgeschlagen [42]. Sie besteht im Wesentlichen aus zwei durch eine ionenleitende Membran voneinander getrennte Elektrolytkammern. Darin befinden sich in der Regel Kohlefaserfilze, die an ihrer Oberfläche den Elektronenaustausch zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten ermöglichen. Die Elektrolyte bestehen aus wässrig gelösten Salzen, die in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Beim Laden werden an der negativen Elektrode die Ionen der Salzlösung reduziert, während die Ionen an der positiven Elektrode oxidiert werden. Daraus, dass bei den Lade-/Entlade-Prozessen die Reduktion und die Oxidation parallel und in einem flüssigen Medium ablaufen, resultiert der Name dieser Systeme [43]. Eines der ersten entwickelten Systeme ist die Eisen-Chrom-Redoxbatterie (Fe/Cr). In ihr werden beim Laden am „Minuspol“  $\text{Cr}^{3+}$  zu  $\text{Cr}^{2+}$  reduziert und am „Pluspol“  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert.



Der prinzipielle Aufbau einer Redox-Flow Batterie ist in **Abbildung 4** für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Vanadium-System dargestellt (vgl. Kapitel III. A. 4.) [44].

Die Energiespeicherung erfolgt damit in Form der elektrochemischen Erhöhung bzw. Erniedrigung der Oxidationsstufe der beteiligten Salze. Im Betrieb ist natürlich darauf zu achten, dass die Reduktion der Metallionen nicht so weit getrieben wird, dass es zur (irreversiblen) Abscheidung kommt. Die Reaktionen laufen direkt an der Fest-Flüssig-Grenzfläche zwischen dem Elektrodenvlies und dem Elektrolyten ab. Die Elektroden selbst nehmen also an der Reaktion nicht teil und dienen lediglich der Umfassung des Elektrolyten sowie der Leitung des elektrischen Stroms. Der Schluss des Stromkreises innerhalb der Zelle erfolgt über die Wanderung von Sulfationen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) und Protonen ( $\text{H}^+$ ) durch die ionenleitende Membran. Diese besteht in der Regel aus sulfonierten Polymerfolien [44].

Die Leistung des Systems wird vor allem durch die Ionen-Leitfähigkeit der Membran bzw. des Separators sowie der dafür zur Verfügung stehenden Fläche bestimmt. Zusätzliche Verluste treten beim Übergang der Elektronen in die Lösung und Umladung der Ionen auf. Es kommt dabei zu einer gewissen, vor allem in größeren Systemen nicht zu vernachlässigenden Wärmeentwicklung. Die verfügbare Fläche kann in einzelnen Zellen bis zur Größe einiger Quadratmeter variiert werden. Durch die Verschaltung mehrerer Zellen zu Stacks kann die Gesamtfläche und somit auch die Systemleistung in ähnlicher Weise, wie bereits von Brennstoffzellsystemen bekannt, drastisch gesteigert werden. Die Kapazität der RFB wird allein durch die Menge an zur Verfügung stehenden Ionen, also durch Volumen und Konzentration der Elektrolytlösung, bestimmt. Die verfügbare Kapazität kann mittels einfacher hydraulischer Einbauten wie Pumpen und Rohrleitungen und die zusätzliche Bereitstellung an Elektrolyt in Vorrattanks über einen weiten Bereich von wenigen Wh im Labormaßstab bis in den Bereich von GWh skaliert werden. Der Elektrolyt wird dann bei Bedarf im Umlauf durch die Zellen und Stacks geführt. In den jeweiligen Tanks ergibt sich im Betrieb eine Mischung aus unterschiedlich stark positiv geladenen Ionen. Je nach deren Mengenverhältnis ergibt sich ein Ladungszustand (engl. State of Charge - SoC) zwischen 0 % (100 %  $\text{Cr}^{3+}$  bzw.  $\text{Fe}^{2+}$  in den Tanks) und 100 % (100 %  $\text{Cr}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ ). Dieser Wert kann dabei nach Gleichung (VI) aus dem

### III. Theoretische Grundlagen

Quotienten der noch in der Batterie vorhandenen Ladungsmenge  $Q_{\text{ist}}$  und der maximalen Ladungsmenge der voll aufgeladenen neuen Batterie  $Q_{\text{max}}$  berechnet werden [45]:

$$SoC = \frac{Q_{\text{ist}}}{Q_{\text{max}}} \quad (\text{VI})$$

Mit einem solchen System ist es prinzipiell möglich, eine vollständig entladene Batterie durch einfachen Austausch des entladenen Elektrolyten durch frisch aufgeladenen Elektrolyten innerhalb kurzer Zeit wieder in den Zustand einer vollständig nutzbaren Energiequelle zu versetzen. Ein solcher Prozess könnte ähnlich dem Tankvorgang von Benzin erfolgen. Jedoch muss dann die „verbrauchte“ Elektrolytlösung zurückgenommen und wieder aufbereitet werden. Ausgehend von der relativ geringen Löslichkeit der Salze ergibt sich eine recht geringe Energiedichte des Elektrolyten. Diese liegt derzeit im Bereich von etwa  $25 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Zudem ist für die Versorgung der Zellen mit dem Elektrolyten weiteres Equipment nötig, welches ebenfalls mitgeführt werden muss. Weiterhin ist der Elektrolyt selbst vergleichsweise kompliziert in der Handhabung, da die verwendeten (Schwer-) Metallsalze, welche in Schwefelsäure gelöst sind, doch einen gewissen Sachverstand verlangen. Folglich muss aktuell von einer Anwendung im Bereich der Elektromobilität noch abgesehen werden. Im Gegensatz dazu erlauben die relativ einfachen Bauteile einen stabilen und gut kontrollierbaren Einsatz im stationären Bereich. Insbesondere bewirkt der hohe Wasseranteil im Elektrolyten, dass er unbrennbar und nicht explosiv ist. Dies ist vor allem gegenüber den Lithiumionen-Batterien ein enormer Vorteil, gerade bei großen Einheiten. Die leichte und unabhängige Skalierbarkeit von Kapazität und Leistung ermöglicht dabei eine gezielte Anpassung und flexible Erweiterbarkeit im Sinne eines Zwischenspeichers an den dezentralen Standorten der fluktuierenden Energieerzeugungsanlagen [44].

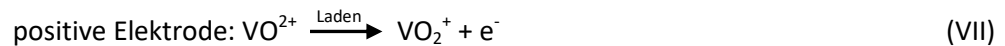
Seit den ersten Untersuchungen wurden neben der Eisen-Chrom-Batterie verschiedene Systeme unter Verwendung unterschiedlicher Ionenkombinationen vorgeschlagen und untersucht. Unter anderem sind dies die Kombinationen Vanadium/Vanadium, Vanadium/Polyhalid, Vanadium/Eisen, Vanadium/Cer, Vanadium/Mangan, Poly-Sulfid/Brom, Neptunium/Neptunium, Uran/Uran, Chrom-EDTA/Chrom-EDTA, welche mit wässrigen Lösungen der genannten Salze arbeiten. Weiterhin wurden auch einige nicht wasserbasierte Systeme, wie die Ruthenium/Ruthenium-, die Vanadium/Vanadium- und die Chrom/Chrom-Zelle mit Acetylacetonat als Lösungsmittel getestet. Jedoch liegt derzeit noch die Energie-Effizienz der wasserbasierten Systeme im Bereich von 60 % bis 90 % deutlich höher, als die der nichtwässrigen mit 20 % bis 50 % [43]. Weiterhin sind auch hybride Systeme mit einer teilweisen Metallabscheidung vergleichbar der klassischen Batterie oder voll-organische Systeme denkbar, so dass deutlich höhere Zellspannungen wie auch spezifische Energien erreicht werden können [46].

Ein großer Nachteil der RFB ist die unvollständige Trennung der beiden Elektrolytlösungen voneinander. Die ionenleitenden Membranen lassen einen geringen Teil der Metallionen passieren. Dadurch kommt es zum Effekt der „Kreuzkontamination“ der beiden Elektrolyte ineinander. Diese resultiert in einer dauerhaften und irreversiblen Entladung. Die Trennung der durchmischten Ionen ist dabei nur durch gezielte Abscheidung, Aufreinigung und Neuherstellung des Elektrolyten möglich. Weiterhin können bei hohen Strömen und flächenhaft ungleichmäßiger Stromdichte lokale Überspannungen auftreten, die zur elektrolytischen Spaltung des Wassers und somit zur Bildung von Wasserstoff führen können. Eine Ionenkombination, bei der das Phänomen der Kreuzkontamination ausgeschlossen werden kann, ergibt sich bei der Verwendung von Vanadiumionen auf beiden Seiten

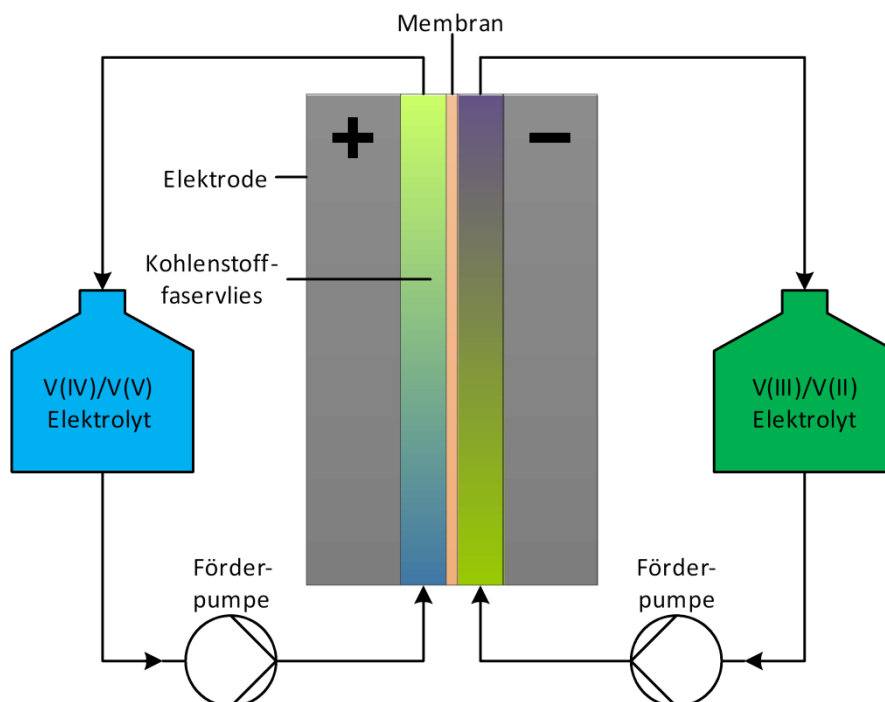
der Vanadium Redox-Flow Batterie [44]. Weil dieses System besonders tiefgründig untersucht wurde und am weitesten verbreitet ist, bietet es eine gute Grundlage, um daran vergleichende Messungen durchzuführen. Daher wurde in dieser Studie auf dieses System zurückgegriffen, um die Auswirkungen verschiedener Membranmodifikationen auf die Leistungsfähigkeit innerhalb desselben Systems und unter konstanten Bedingungen zu untersuchen. Im Folgenden sollen die wichtigsten Grundlagen für den Betrieb von VFB dargestellt werden.

#### 4. Vanadium Redox-Flow Batterien

Vanadium Redox-Flow Batterien wurden erstmalig im Jahre 1986 an der University of New South Wales in Australien von der Arbeitsgruppe um M. Skyllas-Kazacos eingehend untersucht [5]. In VFB kommt Vanadium in seinen vier Oxidationsstufen zum Einsatz. An der positiven Elektrode wird beim Laden V(IV) zu V(V) oxidiert, an der negativen Elektrode V(III) zu V(II) reduziert. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungen wird der Elektrolyt an der positiven Elektrode auch als positiver Elektrolyt (kurz: PE) oder gar als Posolyt bezeichnet. Für die negative Elektrode ergeben sich die Bezeichnungen als negativer Elektrolyt (NE) bzw. Negolyt. Die höherwertigen Vanadium-Ionen (V(IV) und V(V)) liegen dabei in der Regel gebunden in den Oxidionen  $\text{VO}_2^{2+}$  und  $\text{VO}_2^+$  vor:



Beim Entladen kehren sich die Reaktionen entsprechend um. Die theoretische Zellspannung liegt bei 1.23 V. Der prinzipielle Aufbau einer solchen VFB ist in **Abbildung 4** dargestellt. Die Elektrode besteht hier aus zwei Teilen. Einem hochgefüllten Graphit-Kunststoff-Compound mit einem Graphit-Anteil von bis zu 90 % und einem Kohlenstofffaservlies. Die beiden äußeren Graphit-Platten bilden die Umhüllung der beiden Elektrolyträume. Das Material ist dauerbeständig gegenüber dem stark oxidativen Medium und fungiert als elektrischer Anschluss zwischen dem Kohlenstofffaservlies und



**Abbildung 4:** Schematischer Aufbau einer Vanadium Redox-Flow Batterie.

### III. Theoretische Grundlagen

dem äußeren Stromkreis. An den Grenzflächen zwischen den hochporösen, festen Kohlenstoff-faservliesen und den flüssigen Elektrolyten findet die eigentliche elektrochemische Umwandlung statt. Daher muss deren Durchgangs- und Übergangswiderstand möglichst gering und somit die Benetzung mit dem Elektrolyten möglichst hoch sein. Außerdem sollte die zur Verfügung stehende Austauschfläche möglichst groß sein. Die beiden Elektrolyträume werden durch eine Membran getrennt, die nicht elektronenleitend ist, so dass die beiden Elektroden unabhängig voneinander polarisiert werden können. Gleichzeitig findet durch die Membran der Transport von positiv geladenen Protonen ( $H^+$ ) und negativ geladenen Sulfationen ( $SO_4^{2-}$ ) aus der in wässriger Lösung dissoziiert vorliegenden Schwefelsäure statt. Hierdurch wird der elektrische Stromkreis geschlossen.

Die Nutzung der verschiedenen Oxidationsstufen desselben Elementes vermeidet das Problem der Kreuzkontamination. Beim Durchtritt der Vanadiumionen durch die Membran kommt es lediglich zur Entladung, die dem Mechanismus der Selbstentladung entspricht. Der Elektrolyt besteht dabei in der Regel aus  $1.6 \text{ mol L}^{-1}$  Vanadium und  $4 \text{ mol L}^{-1}$  Schwefelsäure, die in einer wässrigen Lösung vorliegen [47]. Der Arbeitsbereich, in dem der Elektrolyt dauerhaft stabil vorliegt, befindet sich im Bereich von etwa  $0^\circ\text{C}$  bis  $40^\circ\text{C}$ . Somit liegt das Optimum für einen sicheren Betrieb im Bereich der üblichen Raumtemperatur. In diesem Bereich hat der Elektrolyt eine nahezu unbegrenzte Haltbarkeit und ist auch gegenüber Tiefenentladungen und einer dauerhaften Vollladung unempfindlich [44]. Ein weiterer Vorteil ist, dass aus dem Elektrolyten kein elementares Vanadium abgeschieden werden kann, da hierfür ein sehr stark negatives Potential von etwa  $-1.18 \text{ V}$  benötigt würde. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass der negative Elektrolyt unter Luftabschluss gelagert wird, da dieser zur Oxidation neigt. Unter diesen Bedingungen beträgt die maximale Zellspannung etwa  $1.7 \text{ V}$  und ist somit zwar geringer als bei Lithium-Ionen-Akkumulatoren, liegt jedoch höher als bei den meisten anderen betrachteten Batterie-Typen. Die spezifische Energie liegt jedoch nur bei eher mäßigen  $25 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Somit sind auch diese Systeme eher für eine ortsfeste Anwendung geeignet.

Aufgrund der relativ hohen Konzentration der verschiedenen Ausgangsstoffe können diese in der wässrigen Lösung eine ganze Reihe verschiedener Ionen ausbilden. Bislang nachgewiesen sind je nach Ladungszustand folgende Ionen und Komplexe:  $VO^{2+}$ ,  $VO_2^+$ ,  $VO_2SO_4^-$ ,  $VO_2(SO_4)_2^{3-}$ ,  $VO_3^-$ ,  $VO_2HSO_4^-$ ,  $VO_2(HSO_4)^{-}$ ,  $V_2O_3^+$ ,  $V_2O_4^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $[V(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ ,  $[VO_2(H_2O)_4]^+$  [48, 49, 50, 51]. Bei ungleichmäßigem Durchtritt der unterschiedlich geladenen Ionen kommt es auf Dauer zu einer Massenverschiebung und Auf- bzw. Abkonzentration des Elektrolyten bei gleichzeitiger Kapazitätsverringerung. Diesem Phänomen kann durch geeignete Maßnahmen entgegengewirkt werden. Derzeit werden vor allem zwei Methoden diskutiert. Eine Möglichkeit ist dabei, Kapazitätseinbußen in einem definierten (Zeit-)Rahmen hinzunehmen und regelmäßig die Gesamtmenge an positivem und negativem Elektrolyten miteinander zu vermischen. Dabei wird zunächst ein Ladungszustand (State of Charge, SoC) von  $-50 \%$  erreicht, da der durchschnittliche Wert der Oxidationszahlen der gemischten Elektrolyten  $2.5$  ergibt ( $V^{2.5+}$ ). Es ist daher für einen erneuten Einsatz der Batterie zwingend notwendig, diese neu aufzuladen. Der Prozess geht also mit einem relativ großen Verlust an Ladungsenergie einher. Alternativ kann ein zusätzlicher, geringer Rücklauf von definierter Menge einen dauerhaften Ausgleich zwischen den beiden Elektrolyten schaffen. Ein wiederholtes Aufladen kann somit großenteils vermieden werden. Weil auch weitere Ionen durch die Membranen wandern, kommt es jedoch zu weiteren Ungleichgewichten. Daher ist es bislang noch nicht möglich, auf eine regelmäßige Durchmischung des Gesamtelektrolyten zu verzichten. Allerdings kann auf diese Weise die Häufigkeit deutlich reduziert werden [52].



Seit den ersten Laborversuchen wurden bereits Anlagen in verschiedenen Größenklassen in Betrieb genommen. Die größte Anlage in Deutschland mit einer Gesamtleistung von 2 MW und einer Kapazität von 20 MWh befindet sich derzeit noch im Aufbau am Standort des Fraunhofer-Instituts für Chemische Technologie in Pfinztal. Das Besondere an dieser Anlage ist, dass sie für die Ladung direkt aus einem eigenen Gleichstromkreis einer nahegelegenen Windenergieanlage mit 2 MW Leistung gespeist wird. Sie soll vor allem zur Standortversorgung mit eigenerzeugter regenerativer Energie eingesetzt werden [53]. Die größte aktuell betriebene Anlage befindet sich am Standort des Minami Hayakita-Umspannwerks in Japan und wird von der Hokkaido Electric Power Company betrieben. Ihre Nennleistung wird mit 15 MW und ihre Kapazität mit 60 MWh (4 Vollaststunden) angegeben. Die Anlage dient vor allem dem Ausgleich der schwankenden Erzeugung von Wind- und Solarenergieanlagen und befindet sich seit Dezember 2015 im Betrieb. [54]. Erste kommerzielle Systeme zur kombinierten Nutzung mit Photovoltaikanlagen für den Bedarf eines Einfamilienhauses sind beispielsweise von den Firmen Voltstorage und Volterion seit dem Jahr 2019 mit Nennleistungen von 2 kW bis 15 kW und einer Kapazität von etwa 7 kWh bis 13 kWh in Deutschland verfügbar [55, 56]. Der große Vorteil soll hier in der langen Lebensdauer der Anlage sowie der höheren Nutzung des eigenerzeugten erneuerbaren Stromes liegen.

## **B. Membranen**

### **1. Grundlagen und Anforderungen an Membranen**

Der Ursprung des eigentlichen Begriffes „Membran“ liegt im lateinischen „membrana“, was sich mit „Häutchen“ übersetzen lässt. Eine exakte Definition und Abgrenzung des Begriffes ist bis heute nur schwer möglich, da in den unterschiedlichen Anwendungsfeldern verschiedenste Materialien zum Einsatz kommen. Allen gemeinsam ist, dass sie eine große flächige Ausdehnung im Verhältnis zu ihrer Dicke aufweisen. Phänomenologisch und auf makroskopischer Ebene betrachtet, ist eine Membran eine selektive Barriere zwischen zwei fluiden Phasen (flüssig bzw. gasförmig). Die eigentliche Stofftrennung findet jedoch auf mikroskopischer Ebene statt. In ihren zahlreichen Anwendungsgebieten weisen sie unterschiedliche Dicken und Zusammensetzungen auf. Passive Transportvorgänge sind vor allem getrieben von Konzentrations-, Temperatur- und Druckdifferenzen. Vor allem in biologischen Membranen können jedoch aktive (stereo-)selektive Komponenten einen Transport sogar entgegen eines der genannten Gefälle bewirken [57].

Aufgrund ihrer permselektiven Eigenschaften haben Membranen vielfältige Anwendungen in Industrie, Medizin (Dialyse), Biotechnologie (Enzymreinigung) sowie der Nahrungsmittelindustrie (Molkereien, Brauereien) gefunden. Das wohl prominenteste Membranverfahren der chemischen Industrie ist die Chlor-Alkali-Elektrolyse [58]. In diesen Anwendungsfällen unterliegen Membranen oftmals gleich einer Reihe an Anforderungen, die ihren wirtschaftlichen und effizienten Einsatz bedingen. Unter anderen sind dies:

- ▶ hohe Selektivität
- ▶ große Permeationsrate
- ▶ Hochtemperaturstabilität und Sterilisierbarkeit
- ▶ chemische und mikrobiologische Resistenz
- ▶ mechanische Festigkeit
- ▶ einfache Reinigung
- ▶ hohe Lebensdauer

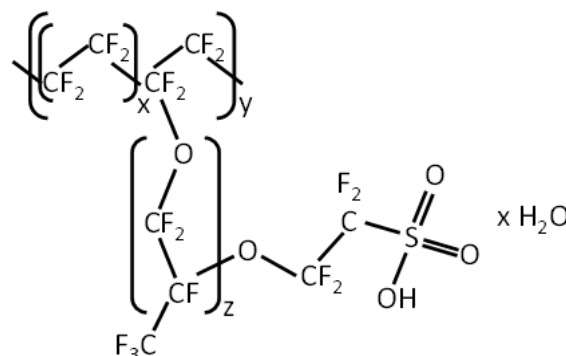
► geringer Kostenaufwand

Membranen lassen sich zunächst ihrer Herkunft nach in biologische und synthetische Membranen einteilen. Die biologischen Membranen sind ein sehr prominentes Beispiel für natürliche selbstorganisierende Systeme, die in diesem Fall aus Lipiden mit einem hydrophoben Monocarbonsäureteil und einem hydrophilen Glycerinesterteil bestehen und etwa 8 nm dicke Doppelschichten ausbilden. Für den gerichteten Stofftransport durch diese Membranen sind spezielle Proteine verantwortlich. Diese Strukturen ermöglichen das gesamte Leben auf unserem Planeten [59]!

Eine weitere Einteilung kann unter den synthetischen Membranen in feste und flüssige Membranen vorgenommen werden. Flüssige Membranen haben jedoch bislang außerhalb von Forschungslaboren keine praktische Anwendung gefunden. Feste synthetische Membranen lassen sich weiterhin nach eingesetzten Stoffklassen in organische und anorganische Systeme und weiterhin hinsichtlich ihrer Struktur in homogene und heterogene Systeme unterteilen. Darüber hinaus ist es möglich, hybride organisch-anorganische Membranen darzustellen, um die jeweiligen Vorteile miteinander zu kombinieren.

Zu den organischen Membranen zählen verschiedene Polymermembranen. Grundsätzlich lassen sich alle Polymere, so sie in einer flächigen Form ausgebracht werden können auch als Membran nutzen. Welches Material tatsächlich zum Einsatz kommt, wird vor allem von den chemischen und physikalischen Gegebenheiten der vorliegenden Prozesse bestimmt. Erschwert wird dieser Einsatz jedoch durch das Quellen oder sogar die Zersetzung in einigen organischen Lösungsmitteln. Aber auch in mineralischen Säuren und Basen neigen Polymermembranen zur Alterung. Zusätzlich sind diese Membranen durch ihre relativ niedrige Zersetzungstemperatur (i. d. R. < 200°C) hinsichtlich ihrer Anwendungsparameter begrenzt. An Materialien werden beispielsweise Polyamid, Celluloseester oder verschiedene perfluorierte Polymere eingesetzt. Ein Beispiel für Letztere ist Nafion™. Es besteht aus einem Rückgrat an Polymerketten aus CF<sub>2</sub>-Einheiten und verzweigten Seitenketten mit endständigen Sulfonsäuregruppen. Dieses Material findet verstärkt Anwendung in Niedrigtemperatur- und Direkt-Methanol-Brennstoffzellen. Aufgrund ihrer chemischen und mechanischen Robustheit und ihrer hohen Protonenleitfähigkeit, haben diese aber auch vermehrt Einzug in der Anwendung in RFB gefunden [60]. Die prinzipielle Molekülstruktur der Nafion™-Polymere ist in **Abbildung 5** dargestellt.

Die anorganischen Membranen kann man im Wesentlichen in metallische, keramische und Glasmembranen unterteilen. Metallmembranen erhält man vor allem durch das Sintern von fein gemahlenen Metallpulvern, wie zum Beispiel Wolfram oder Molybdän. Bislang sind diese Membranen jedoch nur von geringerer Bedeutung. Keramikmembranen können ebenfalls durch Sinter-



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der Molekülstruktur des Nafion™-Polymers nach [61].

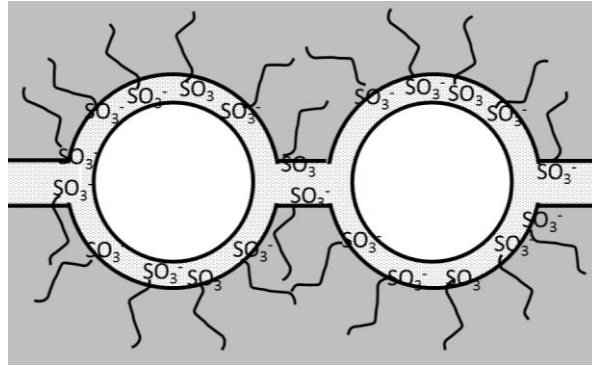
prozesse aber auch durch Sol-Gel-Verfahren aus Metalloxiden, -nitriden oder -carbonaten hergestellt werden. Sie finden beispielsweise in Hochtemperatur-Brennstoffzellen Anwendung. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe bestehen aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) oder Zirkondioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) [62]. Glasmembranen können ebenfalls durch Sinter- und Sol-Gel-Prozesse erhalten werden. Weiterhin ist es auch möglich, sie durch eine selektive Extraktion aus phasengetrenten Natriumborosilikat-Gläsern in Form monolithischer Blöcke zu erzeugen. Dieser Prozess wird in Kapitel III. C. 1. eingehender beschrieben. Keramische und Glasmembranen weisen eine hohe Resistenz gegenüber verschiedensten Lösungsmitteln aber auch pH-Werten auf. Als trivialer Beweis kann hier angeführt werden, dass die meisten Laborchemikalien in einfachen Glasgefäßen aufbewahrt werden. Dies ermöglicht beispielsweise eine einfache Aufreinigung langfristig genutzter Glasmembranen mittels aggressiver Säuren und Basen, wie auch den Einsatz in nicht-wässrigen Systemen.

In der vorliegenden Arbeit werden anorganische poröse Membranen auf Basis phasengetrenter und selektiv extrahierter Natriumborosilikat-Gläser in nativer, wie auch organisch modifizierter Form verwendet. Um die gefundenen Ergebnisse im Verhältnis zu bereits bekannten und gut erforschten Systemen vergleichen zu können, kommt eine Nafion™-Membran der Firma Chemours als Referenzmaterial unter den ansonsten gleichen Bedingungen zum Einsatz. Diese ist den organischen Polymermembranen zuzuordnen [63].

## 2. Selektivität und Leitungsmechanismen

Die Selektivität einer Membran wird sowohl von ihren physikalischen, wie auch chemischen Eigenschaften bestimmt. Während die chemische Zusammensetzung und die an der Porenoberfläche befindlichen funktionellen Gruppen festlegen, welche Teilchen überhaupt mit der Membran interagieren, wird über den Porendurchmesser definiert, ab welcher Größe Teilchen rein räumlich nicht mehr durch die Membran hindurchtreten können. Auf der rein physikalischen Trennwirkung basieren die Anwendungen der Molekularsiebe zum Beispiel in der Gastrennung. Dies kann hervorragend und kostengünstig durch anorganische Materialien realisiert werden.

Im Gegensatz hierzu beruht die Selektivität der organischen Membranen auf chemischen Wechselwirkungen. Dieses soll am Beispiel der in dieser Arbeit verwendeten Membranen kurz erläutert werden. Die gängige Modellvorstellung zur Ionenleitung in Nafion™ besteht darin, dass sich an einem Polymergrundgerüst oberflächliche Sulfonsäuregruppen befinden. Diese können in wässriger Umgebung Protonen abgeben, so dass die innere Oberfläche polarisiert wird und sich auch andere Kationen an der Oberfläche anlagern können. Dieser Effekt ermöglicht es auch den polaren Wassermolekülen und darin gelösten Kationen, die Membran zu durchdringen, indem sich kleine Kanäle von etwa 1 nm und Hohlräume von etwa 4 nm innerhalb des Netzwerkes ausbilden (Cluster-Netzwerk-Modell). In den Kanälen können sich aufgrund der starken ionischen Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen quasi nur Kationen bewegen. Die mit Wasser gefüllten Hohlräume können jedoch auch weitere (An-)Ionen enthalten. Die gesamte Struktur ist dabei nicht als starre Einheit zu betrachten, da die Polymerketten gegeneinander frei beweglich sind und sich somit eine Art Emulsion aus dem PTFE-Gerüst und feinsten Wassertröpfchen bildet. Eine schematische Darstellung dieses Modells einer Kationenaustauschermembran ist in **Abbildung 6** wiedergegeben. Die Bereiche, in denen quasi keine Anionen auftreten, sind darin hellgrau hinterlegt [58, 64].



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung des Cluster-Netzwerk-Modells nach [64].

In obigem Modell existieren im Wesentlichen zwei verschiedene Leitungsmechanismen nebeneinander. Entlang der oberflächlichen Sulfonsäuregruppen kann die Kationenleitung analog des Grotthuis-Mechanismus erfolgen. Protonen oder - im Fall der VFB - Vanadium-Kationen können bei anliegendem elektrischen Feld nahezu verlustfrei an den Wänden der Cluster und Kanäle von einem ortsfesten Sulfonsäure-Ion zum nächsten wandern. Anionen müssen hingegen bei jedem Übergang von einem Hohlraum zum nächsten eine hohe Potentialschwelle überwinden. Kommt es zur Ausbildung größerer Kanäle innerhalb einer Membran, also einer durchgängigen Hohlraumstruktur, wird dieser selektive Effekt drastisch vermindert und es kommt verstärkt zu einer rein räumlichen Selektion der Ionen. Weiterhin kommt es zu einer Verringerung der Leitfähigkeit, da die Ionen die Membran rein konvektiv passieren müssen und somit nicht mehr die sehr hohen Wanderungsgeschwindigkeiten (entspricht hohem Stromfluss) aufgrund des Grotthuis-Mechanismus erreichen [65].

Der aktuelle Forschungsstand zur Anwendung verschiedenster Membranen in RFB ist in [66] dargestellt. In dieser Arbeit sollen erste systematische Untersuchungen innerhalb des äußerst interessanten Spannungsfeldes zwischen den anorganischen und den organischen Membranen in ihrer Anwendung in der VFB betrachtet werden. Hierbei kommen auf der einen Seite native poröse Glasmembranen zum Einsatz, die in dem sauren Medium quasi inert sind. In ihnen kann also der Grotthuis-Mechanismus nicht wirken. Die Ionenleitfähigkeit wird ausschließlich von der Porengeometrie und der Membrandicke bestimmt, auf der anderen Seite finden als Referenzmaterial Nafion™-Membranen mit den oben beschriebenen Leitungsmechanismen Anwendung. Weiterhin werden einige der porösen Glasmembranen derartig modifiziert, dass diese an ihren Oberflächen über verschiedene aktive Zentren verfügen, welche über ein Silan angebunden werden. Es wird hierdurch eine rein anorganische Membran zu einem organisch-anorganischen Hybriden umgewandelt, der also zwischen diesen beiden Extremen liegt und somit sowohl einen rein räumlich-physikalischen wie auch einen elektrochemischen Selektions- und Leitungsmechanismus aufweist.

Die Methoden zur Herstellung und Charakterisierung der porösen Glasmembranen sowie deren verschiedenen Modifikationen werden im folgenden Kapitel dargestellt.

## C. Poröse Gläser

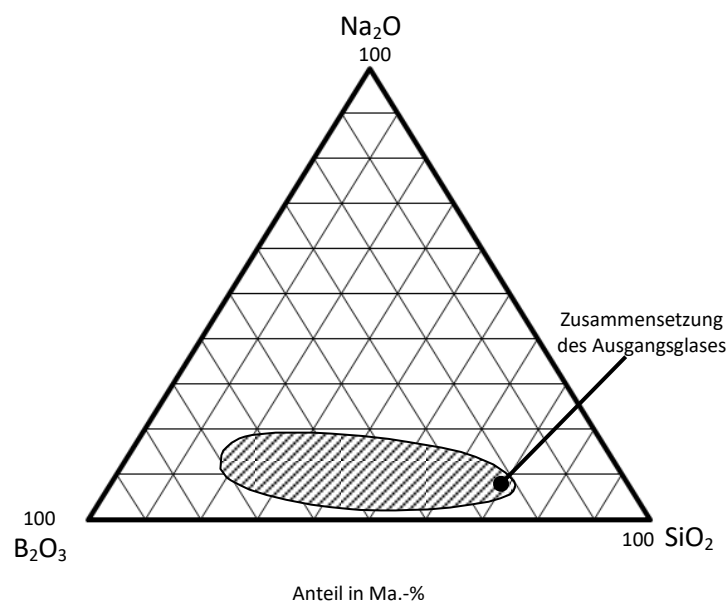
Poröse Gläser lassen sich durch Sol-Gel- oder Sinter-Prozesse oder durch Extraktion phasengetrennter Mehrkomponentengläser definierter Zusammensetzung herstellen. Erstmals wurden poröse Gläser auf dieser Basis bereits im Jahre 1934 beschrieben. Ihnen allen ist eine schwammartige Struktur aus Silikatglas mit einem hohen Anteil an  $\text{SiO}_2$  von 96 % bis 98 % gemeinsam [67]. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Dreistoffgemisch eines Natriumborosilikatglases ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) mit

einer definierten Ausgangsglaszusammensetzung von 7 Ma.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 23 Ma.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 70 Ma.-%  $\text{SiO}_2$  verwendet. Es wurde im Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig hergestellt. Das Dreiphasendiagramm und die Zusammensetzung dieses Ausgangsglases sind in **Abbildung 7** skizziert.

Da das Wissen um die Struktur der verwendeten Membranen essentiell ist für die verschiedenen Leitungsmechanismen und die Betrachtung der auftretenden Effekte rund um die unterschiedlichen Modifikationen, soll im Folgenden näher auf deren Herstellung, chemische Modifizierung, Charakterisierung und Oberflächenmodifikation eingegangen werden.

#### 1. Herstellung und Eigenschaften

Durch die geschickte Wahl der Herstellungsparameter können innerhalb der porösen Gläser gezielt verschiedene Porendurchmesser und -strukturen erzeugt werden. Während des Herstellungsprozesses werden verschiedene strukturbestimmende und strukturlenkende Effekte genutzt. Der strukturbestimmende Parameter liegt in der Zusammensetzung des Ausgangsglases begründet und definiert durch den nichtsilikatischen Anteil das maximale Porenvolumen. Strukturlenkend sind vor allem die thermische Vorgeschichte des Ausgangsglases, die Dauer einer nachfolgenden Thermobehandlung und bei welcher Temperatur diese erfolgt, weiterhin die Extraktionsbedingungen sowie weitere Nachbehandlungsschritte mit Säuren oder Basen. Da sich die Zusammensetzung des Ausgangsglases in einem Bereich befindet, in dem eine Mischungslücke auftritt, kommt es durch gezielte Thermobehandlung, aber zum Teil auch schon beim raschen Abkühlen des Glases, zu einer Entmischung - also einer Phasentrennung - innerhalb der Glasstruktur. Die Entmischung findet im Temperaturbereich zwischen  $500^\circ\text{C}$  und etwa  $750^\circ\text{C}$  statt. Das ursprüngliche Gemisch separiert in eine natriumreiche Boratphase sowie in eine zweite Phase, die einem nahezu reinen Kieselglas entspricht. Die beiden Phasen durchdringen einander ungeordnet und bilden eine dreidimensionale schwammartige Struktur. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der beiden Phasen in verschiedenen Lösungsmitteln, kann eine gezielte (selektive) Extraktion erfolgen. So ist es mittels heißer Mineralsäuren möglich, die Natriumboratphase aus dem unlöslichen Silica-Netzwerk herauszuschwemmen. Man erhält die inerte Schwammstruktur (Netzwerk) des Silicatgerüsts. Mit steigender Temperatur der ursprünglichen Thermobehandlung ergibt sich eine geringe Löslichkeit



**Abbildung 7:** Dreiphasendiagramm des Systems  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  nach [68].

### III. Theoretische Grundlagen

des  $\text{SiO}_2$  in der Boratphase. Das  $\text{SiO}_2$  wird bei der Extraktion jedoch nicht mit herausgelöst und lagert sich dann fein verteilt (feindispers) innerhalb der neu gebildeten Poren ab. Durch diese Partikel werden die eigentlichen Poren zu einem Teil verstopft und somit die eigentliche Porenstruktur auch gegenüber verschiedenen Charakterisierungsmethoden verdeckt. Weiterhin weisen diese Partikel eine eigene Porenstruktur auf. So erhält man mikro- ( $< 2 \text{ nm}$ ) und mesoporöse ( $< 50 \text{ nm}$ ) Gläser mit einer einzigartigen Porenstruktur. Die Partikel weisen im Vergleich mit dem Netzwerk- $\text{SiO}_2$  eine deutlich höhere Löslichkeit gegenüber Laugen auf. Um größere Porendurchmesser zu erzielen, kann daher das feindisperse  $\text{SiO}_2$  mittels einer alkalischen Nachbehandlung aus dem Porensystem herausgelöst werden. Auf diese Weise erhält man die vorgebildete schwammartige Mesoporenstruktur. Wird die thermische Nachbehandlung bei höheren Temperaturen ( $> 600^\circ\text{C}$ ) und über eine längere Zeit ( $> 12 \text{ h}$ ) durchgeführt, aber auch durch eine längere Auslaugung des Silikatnetzwerks mit aggressiven und hochkonzentrierten Basen, können auch Makroporen mit Durchmessern von deutlich über  $50 \text{ nm}$  bis zu  $500 \text{ nm}$  erreicht werden. Industriell genutzt wurden die Eigenschaften der porösen Gläser vor allem im sogenannten VYCOR®-Verfahren durch die CORNING-Glaswerke in den USA. Ausgangsgläser mit einer Zusammensetzung, die sich im schraffierten Bereich von **Abbildung 7** befinden, kommen in diesem Verfahren zum Einsatz. Es wurde vor allem der Effekt ausgenutzt, dass sich die Gläser mit der genannten Zusammensetzung deutlich leichter, nämlich bei weitaus geringeren Temperaturen von etwa  $1200^\circ\text{C}$ , zum Schmelzen bringen lassen, als das reine Kieselglas, welches erst ab  $2000^\circ\text{C}$  schmilzt. Das Alkaliborosilikatglas lässt sich also deutlich leichter handhaben und in Form bringen. Anschließend wird die leicht lösliche Phase extrahiert und das Glas unter einer Volumenkontraktion von etwa  $30 \%$  zu einem verdichteten und klaren, aber festen und reinen Kieselglas gesintert. Wird der Schritt der Sinterung unterlassen (partiell VYCOR®-Verfahren), erhält man das poröse Glas. Entsprechend der gezielten Einstellung der Porengrößen wird das erhaltene Material auch als Controlled Pore Glass (CPG) bezeichnet. Der komplette Prozess umfasst die folgenden Schritte:

1. Schmelzen des Ausgangsglases (Zusammensetzung im ternären System  $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  im Bereich der VYCOR®-Gläser)
2. Formgebung des Grundglases durch Pressen, Ziehen oder Blasen (Platten, Scheiben, Kapillaren)
3. Thermobehandlung ( $500^\circ\text{C}$  bis  $650^\circ\text{C}$ , abhängig von der Zeit)
4. Anätzen der Oberfläche der Formkörper ( $\text{HF}$ ,  $\text{NaOH}$ )
5. Waschprozess ( $\text{EtOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , verdünnte Sodalösungen)
6. Extraktionsprozess (Säuren, anorganische Salzlösungen,  $90^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$ )
7. Waschprozess, Trocknung  $\longrightarrow$  „**Poröses VYCOR®-Glas**“
8. Sinterprozess ( $1\,000^\circ\text{C}$  bis  $1\,300^\circ\text{C}$ )  $\longrightarrow$  „**Hochkieselsäurehaltiges Glas**“

Die Eigenschaften des mittels dieses Verfahrens hergestellten VYCOR®-Glases sind im Folgenden aufgelistet:

- ▶ lineare Wärmeausdehnung:  $\alpha = 7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  bis  $8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
- ▶ max. thermische Belastbarkeit: etwa  $1\,100^\circ\text{C}$
- ▶ thermische Dauerbelastbarkeit:  $800^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$
- ▶ Dichte:  $\rho = 2.18 \text{ g cm}^{-3}$
- ▶ Chemische Beständigkeit (Säure-, Laugen- und Wasserbeständigkeit) = Klasse 1
- ▶ Erweichungspunkt:  $1\,500^\circ\text{C}$  bis  $1\,530^\circ\text{C}$

### III. Theoretische Grundlagen

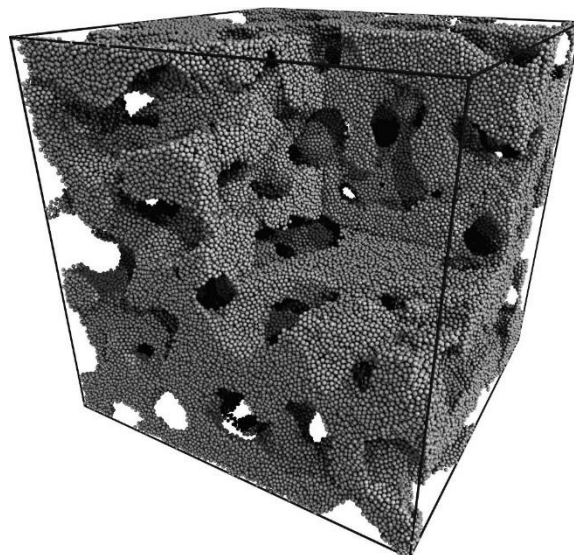
Aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften fand auch das poröse VYCOR®-Glas schnell verschiedene Anwendungen in der Industrie. Es verfügt zusätzlich über folgende Eigenschaften:

- ▶ häufigste Porendurchmesser von 0.2 nm bis 1 000 nm
- ▶ spezifische Porenvolumina von  $0.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bis  $1.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
- ▶ spezifische Oberflächen bis  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [69, 70]

Eine sehr gute und anschauliche Vorstellung vom prinzipiellen Aufbau der schwammartigen Porenstruktur der porösen Gläser liefert das von Gelb und Gubbins entwickelte Computer-Modell, welches in **Abbildung 8** dargestellt ist [71].

Das ursprünglich von CORNING hergestellte poröse VYCOR®-Glas besitzt eine sehr homogene und enge Porengrößenverteilung im Bereich um 4 nm bis 5 nm. Die auf diese Art hergestellten porösen Gläser wurden bereits 2003 erstmalig von Fang et al. im Einsatz in einer VFB getestet. Die Membran wurde dabei als Röhrchen von 100 mm Länge mit einem Innendurchmesser von 14.4 mm und einem Außendurchmesser von 17.1 mm und somit einer Wandstärke von etwa 1.35 mm ausgeführt [72]. In einer aktuellen Studie aus dem Jahr 2018 wurde eine flache runde Scheibe mit einem Durchmesser von 2.54 cm und einer Dicke von 500  $\mu\text{m}$  hinsichtlich verschiedener Parameter, wie beispielsweise Ionenwanderungsgeschwindigkeiten, thermische Stabilität und Langzeiteinsatzszenarien, eingehend getestet [13]. Da die vorliegenden Untersuchungen unter ähnlichen Bedingungen stattfanden und sich jeweils auf das gleiche Standardmaterial (Nafion™ 117) beziehen, sind sie sehr gut als mögliche Referenz im Vergleich zu den Untersuchungen dieser Arbeit zu bewerten. Allerdings zeichnet sich die vorliegende Arbeit vor allem dadurch aus, dass hierin verschiedene Porengrößen und -systeme sowie mehrere Oberflächenmodifikationen untersucht werden. Im Gegensatz zu den genannten Publikationen, die lediglich auf einzelne Systeme eingehen.

Bislang wurde hier nur der rein physikalische Bereich der Trennoperationen betrachtet. Die Funktionalität poröser Gläser kann jedoch durch verschiedene Modifikationen verändert werden. Auch deren Anwendungsspektrum wird folglich drastisch ausgedehnt. Wie insbesondere die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften und die Selektivität beeinflusst werden können, wird in den beiden folgenden Kapiteln erläutert.



**Abbildung 8:** Darstellung des Modell-Porensystems nach [71].

## 2. Chemische Modifizierung

Für den Einsatz der porösen Gläser in chemischen Anwendungen können diese auf unterschiedliche Art modifiziert werden. So ist es zum einen möglich, sie mit Lösungen von Metallsalzen zu imprägnieren. Werden diese innerhalb der Membran zu ihrer metallischen Form reduziert, kann das Porensystem zum Träger eines Katalysators modifiziert werden. Zum anderen können sie mit Lösungen von Leitsalzen oder mit Säuren imprägniert werden, wodurch sie eine relativ hohe Protonen-Leitfähigkeit erhalten.

Die Modifikation zum Katalysatorträger kann auf relativ einfache Weise in nasschemischen Verfahren erreicht werden. Hierzu wird eine Lösung des entsprechenden Salzes im Überstand auf die Membran gegeben. Anschließend wird die Membran in einem Exsikkator evakuiert, bis keine Blasenbildung mehr zu beobachten ist. Sobald der Exsikkator wieder belüftet wird, wird die Lösung in die Poren gesogen. Wird die Membran einem heißen Wasserstoffstrom oder einer Lösung von Natriumborhydrid ausgesetzt, erfolgt die Reduktion und zugleich die Aktivierung des Metallsalzes zum aktiven Metall. Als Katalysatoren kommen beispielsweise Nickel und Platin in Frage, wobei Nickelnitrat beziehungsweise Hexachloroplatinsäure als Salzlösung in die Membran eingebracht werden. Auf diese Weise kann die katalytische Wirkung des aktiven Metalls mit der räumlich selektiven Wirkung des Porensystems kombiniert werden. Somit können beispielsweise Einzelkomponenten von Stoffgemischen selektiv zur Reaktion gebracht werden.

Lyubavin et al. wiesen in ihren Versuchen 2008 nach, dass die Leitfähigkeit von mit Schwefelsäure imprägnierten Membranen mit Porengrößen im Bereich von 4,5 nm bis 74 nm nur in dem gleichen Maße verringert wird, wie der Leitungsquerschnitt durch die Porosität und den Befüllungsgrad der Poren reduziert wird [73]. Dieses Erkenntnis legt die Vermutung nahe, dass auch die in dieser Arbeit verwendeten Membranen prinzipiell über eine relativ hohe Leitfähigkeit verfügen. Die relativ geringen Porendurchmesser treten also nicht als limitierender Faktor bei der Anwendung in der mit Schwefelsäure arbeitenden VFB in Erscheinung.

## 3. Oberflächenmodifikationen

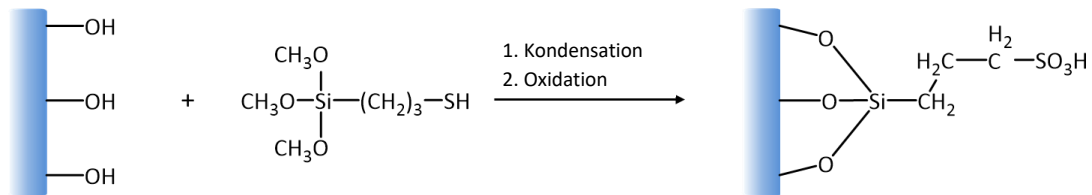
Aufgrund der Oberflächenchemie von porösen Gläsern ist es möglich, sie auf vielfältige Weise zu funktionalisieren. Im Wesentlichen bestimmt von Silanol- und Boranol-Gruppen mit einer Dichte von 4 bis 6 OH-Gruppen je  $\text{nm}^2$  ( $\text{OH nm}^{-2}$ ), lassen sich durch chemische Reaktionen Eigenschaften wie Polarität und Azidität gezielt einstellen. An der Oberfläche können über Siloxanbindungen (Si-O-Si) beispielsweise Sulfonsäure-, Propylpyridiniumspezies oder auch Trimethylammoniumgruppen dauerhaft immobilisiert werden. Diese Arbeiten wurden von der Arbeitsgruppe Enke der Technischen Chemie an der TU Leipzig vorgenommen und sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

### a) Sulfonsäuregruppen

Wie bereits beschrieben, haben die Nafion™-Membranen ihre hervorragende Protonenleitfähigkeit vor allem ihren oberflächlichen Sulfonsäuregruppen zu verdanken (vgl. III. B. 2.). Daher ist das Aufbringen von eben diesen funktionellen Gruppen mit Kationenaustauscherfunktion auf die Oberfläche der porösen Gläser naheliegend. Das Ziel der Modifikation ist es, den Leitungsmechanismus der Nafion™-Membranen auf der Glasoberfläche nachzubilden. Diese Form der Modifizierung wurde erstmals im Jahr 2004 von Kikukawa et al. vorgenommen, um ein organisch-anorganisches



### III. Theoretische Grundlagen



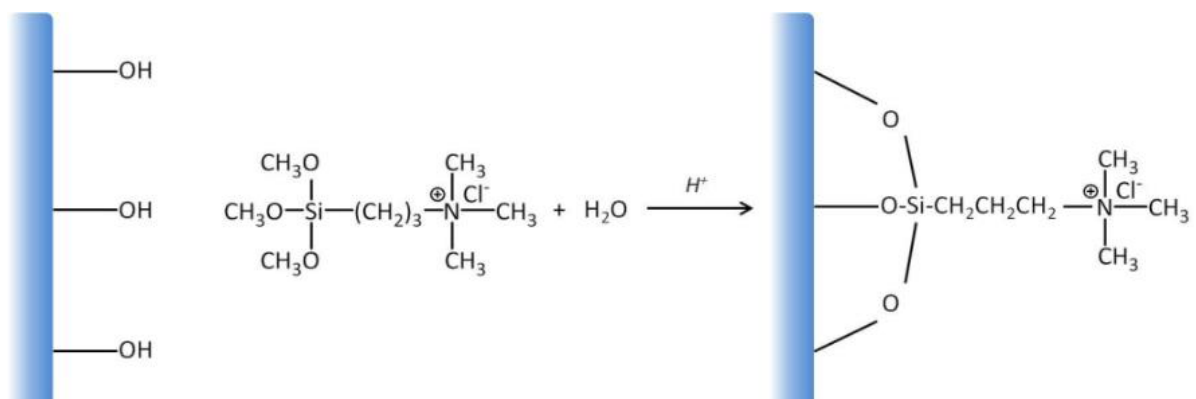
**Abbildung 9:** Schema der Modifizierung der Oberfläche poröser Glasmembranen mit Sulfonsäuregruppen nach [74].

Hybridmaterial zur Ionenleitung zu erzeugen [8]. Ioroi et al. aus derselben Arbeitsgruppe haben dieses Material bereits im gleichen Jahr erfolgreich als Elektrolyt in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle eingesetzt, allerdings mit einer schlechteren Performance, als das Referenzmaterial Nafion™ 117 [74].

Bei dieser Modifizierung der inneren Oberfläche wird das poröse Kieselglas in einem zweistufigen Verfahren zunächst unter Stickstoffatmosphäre mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan in trockenem Toluol bei etwa 100°C für 20 h in speziellen Teflonkörben gerührt. Nachdem die Membranen abgekühlt und mit Toluol gereinigt sind, werden im zweiten Schritt die oberflächlichen Mercapto-gruppen (-SH) mittels konzentrierter Salpetersäure bei 97°C innerhalb von 7 h zu Sulfonsäuregruppen (-SO<sub>3</sub>H) oxidiert [8]. Eine schematische Darstellung dieser Vorgehensweise findet sich in **Abbildung 9**. Auf diese Weise erhält man im Idealfall je 3 OH-Gruppen eine Sulfonsäuregruppe auf der inneren Oberfläche der Porenstruktur und somit die gewünschte Kationenaustauscherfunktion. Da die Sulfonsäurepropylsilangruppen in die Poren des Glasnetzwerkes hineinragen, kommt es zu einer nachweisbaren Verringerung des Porenquerschnittes, der Porenoberfläche sowie des Porenvolumens. Bei sehr kleinen Porendurchmessern kann es sogar zu einem vollständigen Porenverschluss („Pore Blocking“) kommen (vgl. Kapitel V. A. 3).

#### *b) Trimethylammoniumchlorid*

Die Umsetzung der Oberflächen-Silanol-Gruppen mit einer 50 Ma.-% *N*-Trimethoxysilylpropyl-*N,N*, Trimethylammoniumchlorid-Lösung (Rest: Methanol) führt zu einer weiteren Modifizierung mit Anionenaustauscherfunktion der porösen Glasmembranen [10]. Die Lösung wird durch einfache Imprägnierung, wie in Kapitel III. C. 2 beschrieben, in die Membran eingebracht. Die Reaktion, wie sie in **Abbildung 10** schematisch dargestellt ist, findet dann innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur statt. Hier kommt es wieder zu einer Belegung von einer Trimethylammoniumchlorid-Gruppe je 3 OH-Gruppen, wie bereits bei den Sulfonsäuregruppen beobachtet. Aufgrund der



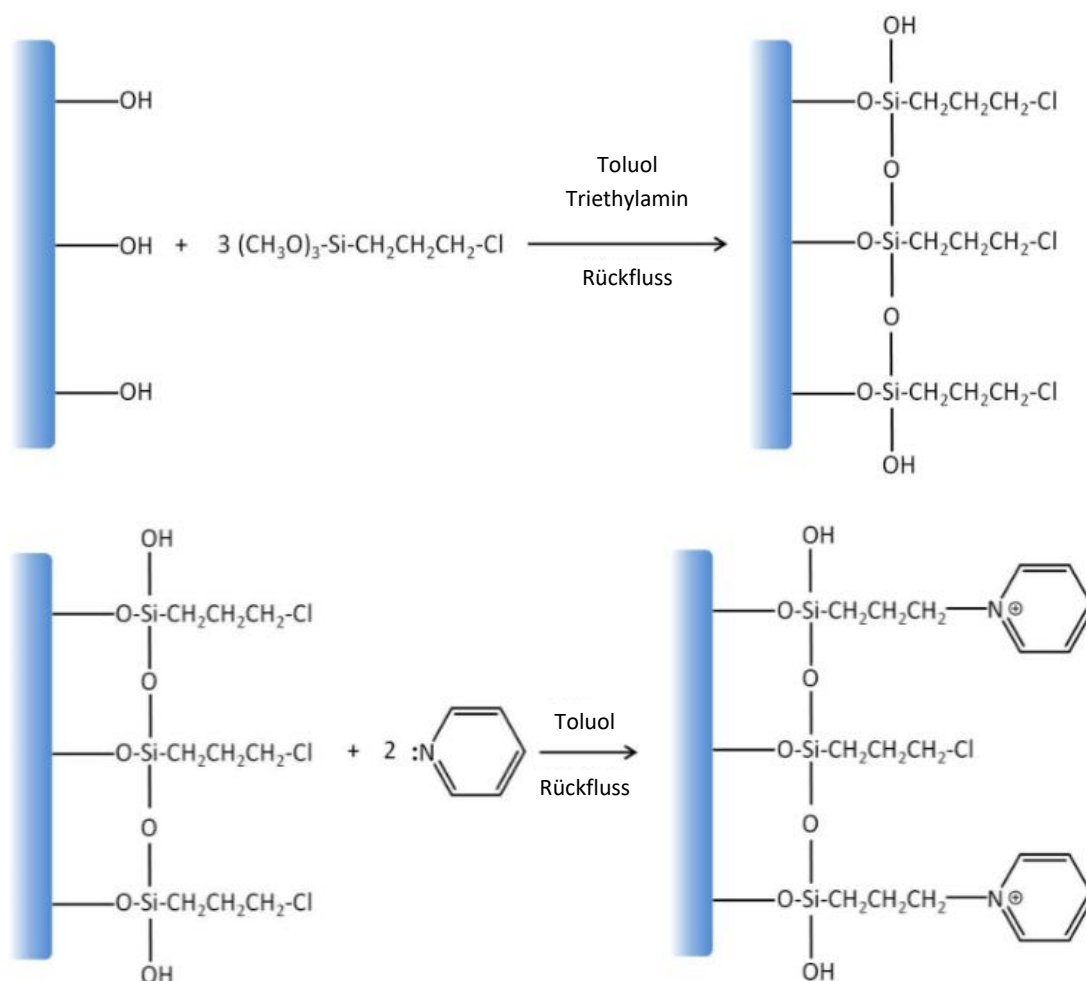
**Abbildung 10:** Schema der Modifizierung der Oberfläche poröser Glasmembranen mit Trimethylammoniumchloridgruppen nach [10].

Anionenaustauscherfunktion wird eine Behinderung der Kationenbewegung erwartet, wie sie im nachfolgenden Kapitel näher erläutert wird (vgl. Kapitel III. C. 3. c).

#### c) Propylpyridinium

Die Modifizierung der Glasoberfläche mittels Propylpyridinium erfolgt in analoger Weise zum Aufbringen der Sulfonsäuregruppen, wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben. Auch dieses Verfahren ist zweistufig. In diesem Falle wird jedoch im ersten Schritt 3-Chloropropyltrimethoxysilan mit etwas Triethylamin als Katalysator dem trockenen Toluol zugegeben und die Membranen anschließend wieder gewaschen und getrocknet. In der zweiten Stufe wird Pyridin im Überschuss zugegeben. Beide Reaktionen werden unter Rückfluss in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die genaue Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in [9] und eine schematische Darstellung der beiden Schritte des Reaktionsmechanismus ist in **Abbildung 11** zu finden. Bei dieser Modifizierung ist es prinzipiell möglich, an jeder Oberflächen-Silanol-Gruppe auch eine Propylpyridinium-Gruppe anzulagern. Sterisch steht hierfür jedoch nicht genügend Platz zur Verfügung und es kommt zu Verdrängungseffekten.

Ursprünglich für die Chromatographie von Anionen entwickelt, erlaubt dieses Verfahren, die Porenoberfläche der Membranen gegenüber Kationen abzuschirmen. Hierdurch wird die oberfläch-



**Abbildung 11:** Schema der Modifizierung der Oberfläche poröser Glasmembranen mit Propylpyridiniumgruppen nach [9].

liche Kationenleitung entsprechend des Grotthuis-Mechanismus drastisch gesenkt bzw. bei vollständiger Bedeckung nahezu unmöglich. Es ist zu erwarten, dass bei sehr kleinen Poren der elektrische Stromkreis der VFB nur noch über den Durchgang von Sulfationen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) geschlossen wird. Bei genügend großen Poren könnte eine geringe Protonenleitung einsetzen, während die deutlich größeren Vanadium-Ionen aus den Kanälen weiterhin ausgeschlossen werden. Je größer die Poren werden und je unvollständiger die Beladung der Oberfläche erfolgt, desto geringer sollte die Trennwirkung zwischen Protonen und Vanadium-Ionen (H/V-Selektivität) ausfallen. Auf diese Weise könnte die Abhängigkeit der H/V-Selektivität der Membranen von der Porengröße zusätzlich verstärkt werden. Bei diesen Betrachtungen ist insbesondere auf den hydraulischen Radius, sowie die Oberflächenladung der jeweiligen Ionen zu achten (vgl. Kapitel VI).

#### 4. Charakterisierung

Es ist davon auszugehen, dass die Unterschiede in den verschiedenen Eigenschaften der eingesetzten Membranen einen deutlichen Einfluss auf deren Wirksamkeit bei der Anwendung in der VFB haben. Daher ist eine genaue Kenntnis der Membraneigenschaften sowohl hinsichtlich der Porenstruktur und -textur als auch hinsichtlich des Modifikationserfolges elementar für die nachfolgende Auswertung.

##### a) Porosität und Textur

Die Standardmethoden zur Charakterisierung von porösen Systemen sind die Stickstofftieftemperaturadsorption sowie die Quecksilberintrusion. Mittels dieser beiden Methoden ist es möglich, ein offen zugängliches Porensystem hinsichtlich der inneren Oberfläche sowie dem Porenvolumen und im Rückschluss somit die Porengrößenverteilung zu bestimmen.

Bei der Stickstofftieftemperaturadsorption wird die Probe zunächst evakuiert und auf die Verflüssigungstemperatur von Stickstoff (77 K) abgekühlt. Bei der schrittweisen Zugabe von Stickstoff in das System kommt es zur Adsorption innerhalb der Poren. Man geht dabei zunächst von einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche aus, so dass anhand des Stickstoffverbrauchs und des von Stickstoffmolekülen eingenommenen Volumens der Moleküle sowie der bei der Adsorption pro Molekül benötigten Fläche die Gesamtoberfläche der porösen Struktur bestimmt werden kann. Es ist dabei davon auszugehen, dass kleinere Poren zuerst belegt bzw. befüllt werden. Man erhält durch die Auftragung des adsorbierten Stickstoffvolumens ( $dV$ ) über dem Verlauf des Druckes im Verhältnis zum Atmosphärendruck ( $x = p/p_0$ ) Adsorptionsisothermen. Wird der Druck wieder reduziert, erhält man Desorptionsisothermen. Bei idealem Verhalten liegen beide Isothermen aufeinander. In der Regel liegen jedoch Abweichungen zwischen den beiden Isothermen in Form von Hysteresen vor, aus denen einige Aussagen über die Topologie des Porensystems gewonnen werden können. Für die genaue Analyse können die Isothermen im Bereich des Verhältnisses  $x$  unterhalb von 0.05 mittels der Dubinin-Radushkevich-Kaganer-(DRK)-Gleichung (IX) und im Bereich zwischen 0.05 und 0.3 mittels der vereinfachten Brunauer-Emmett-Teller-(BET)-Gleichung (X) ausgewertet werden:

$$\ln n_s = \ln n_m - \frac{1}{E^2} R^2 T^2 \ln(1/x)^2 \quad (\text{IX})$$

$$v = \frac{v_m c x}{(1-x)} \left\{ \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \right\} \quad (\text{X})$$

### III. Theoretische Grundlagen

In der hier dargestellten linearisierten Form geht man bei der DRK-Gleichung (vgl. Gl. (IX)) von einer nicht-räumlichen Energieverteilung entlang der gesamten Oberfläche des Feststoffs und somit nicht von einer räumlichen Füllung der Poren, sondern von einer rein oberflächlichen Bedeckung aus.  $n_s$  entspricht dabei der tatsächlichen Molanzahl der je Gramm Feststoff an der Oberfläche adsorbierten Gasmoleküle,  $n_m$  der gleichen Zahl bei vollständiger Bedeckung mit genau einer Monolage,  $E$  der molaren Adsorptionsenergie  $R$  der universellen Gaskonstante und  $T$  der Adsorptionstemperatur. In Abhängigkeit vom Durchmesser der adsorbierten Gasmoleküle entsteht ein direkter geometrischer Zusammenhang zur belegten Oberfläche. Der Erfolg dieser Gleichung liegt vor allem darin begründet, dass mit ihrer Hilfe die Oberflächen-Beladung direkt aus der Steigung der Isothermen mit hinreichender Genauigkeit in Bereichen abgeleitet werden kann, in denen andere Methoden wie die BET-Gleichung keine Gültigkeit besitzen [75].

Die Beschreibung der Isothermen mit Hilfe der BET-Gleichung erfolgt anhand des gesamten adsorbierten Volumens  $v$ , welches ins Verhältnis zum Volumen der adsorbierten Monolage  $v_m$  gesetzt wird.  $c$  entspricht einer Konstanten, welche von der jeweiligen Adsorptionsenergie abhängig ist, während  $n$  der Anzahl an tatsächlich adsorbierten Molekülschichten entspricht. Bei geringen Relativdrücken und in genügend kleinen Poren bleibt diese Zahl relativ klein, da entweder mangels Adsorbens nur wenige Schichten vollständig ausgebildet werden können bzw. die Nähe der Porenwände zueinander keine weiteren Schichten zulassen. Für  $n$  ergeben sich daher annähernd diskrete Werte  $n < 10$ . Nach Auftragen der entsprechenden Isotherme über dem Verhältnis von  $x$  lässt sich aus Anstieg und Achsenschnittpunkt relativ einfach der Wert für  $v_m$  und somit wiederum die von der Monolage aufgespannte Oberfläche ermitteln [76].

Neuere Methoden auf Basis der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) ermöglichen eine Berechnung der Oberfläche anhand eines „Anfittens“ an einen mittlerweile sehr umfangreichen Datensatz an Modellisothermen [77]. Moderne Sorptionsapparaturen liefern im Labormaßstab anhand der genannten Methoden weitestgehend automatisiert hinreichend genaue Daten.

Mittels der Quecksilber-Intrusion können ebenfalls Aussagen zur Oberflächencharakteristik poröser Gläser gewonnen werden. Hierbei wird Quecksilber mit hohem Druck von bis zu 4 000 bar in das Porensystem gepresst. Wird bei einem bestimmten Druck  $p$  ein gewisses Volumen an Quecksilber hineingepresst, so können aus der Oberflächenspannung  $\sigma$  des Quecksilbers in Höhe von etwa  $484 \text{ mN m}^{-1}$  im Bezug zur Glasoberfläche Rückschlüsse auf die bei diesem Druck befüllte Porengröße  $r_p$  gezogen werden. Dieser Zusammenhang wird durch die Washburngleichung (XI) beschrieben [78]:

$$r_p = \left( \frac{2 \cdot \sigma}{p} \right) \cdot \cos \theta \quad (\text{XI})$$

Die oben genannte Methode kommt vor allem bei makroporösen Gläsern zur Anwendung und verliert im mesoporösen Bereich an Genauigkeit. Insbesondere leidet bei den sehr hohen auftretenden Drücken die mechanische Stabilität der vermessenen Materialien. Sie liefert jedoch in Kombination mit der Stickstoffadsorption wertvolle Daten über den gesamten Porengrößenbereich.

Eine neuere Methode, mit der unter anderem auch Porendurchmesser bestimmt werden können, ist die Positronen-Lebensdauer-Spektroskopie (PLS). Da Positronen die Antiteilchen des Elektrons sind, können diese nur im Vakuum über eine längere Zeit existieren. Dementsprechend ist es notwendig, sie für Untersuchungszwecke gezielt zu erzeugen. Dies kann prinzipiell durch drei Methoden erfolgen. Zum einen kann durch den Beschuss von massiven Teilchen mit hochenergetischer Gamma-

### III. Theoretische Grundlagen

Strahlung im Bereich von über 1 MeV ein Elektron-Positronen-Paar erzeugt werden. Als zweite Möglichkeit kann der Beschuss von massiven Teilchen mit anderen Teilchen erfolgen, wobei ein regelrechter Teilchenschauer erfolgt, welcher unter anderem auch Positronen erzeugt. Weiterhin zerfallen einige Isotope regelmäßig unter Emission von Positronen ( $\beta^+$ -Zerfall). In der Praxis wird vor allem die letztere der drei Methoden gewählt.

Die Bestrahlung eines Festkörpers mit Positronen führt zunächst zur Absorption und später zur Annihilation (entspr. „Auslöschung“) der Positronen durch das Material. Die Eindringtiefe der Positronen ist dabei materialabhängig. Die positiv geladenen Teilchen können während der Zeit bis zur Annihilation oder zum Einfangen in einer sogenannten „Positronenhaftstelle“ durch das Material hindurch diffundieren. Sobald jedoch ein Elektron und ein Positron miteinander in Wechselwirkung geraten, kommt es unter Aussendung zweier Gamma-Quanten mit einer Energie von je 0.5 MeV zur Annihilation. Innerhalb der Poren eines porösen Mediums befinden sich nun deutlich weniger Atome und somit auch weniger Elektronen, wodurch die Lebensdauer der Positronen auf ihrem Weg durch das Material deutlich erhöht wird. In Abhängigkeit von der Porosität des Materials kann somit auf die Häufigkeit von Kontakten der Positronenstrahlung mit dem Glas-Netzwerk geschlossen werden. Hierzu muss die Absorptions- und Annihilationsrate verschiedener Stoffe (z. B. Luft, unporöses Glas, bekannte poröse Materialien) so weit bekannt sein, dass anhand dieser Kalibrierdaten auf die Porengrößenverteilung geschlossen werden kann. Die PLS ermöglicht so allgemein die zerstörungsfreie Charakterisierung von Poren im Bereich von etwa 2 nm bis 50 nm bei Materialstärken um etwa 1 mm und ist somit eine hervorragende Ergänzung zu den beiden bekannteren Methoden [79]. Ein wesentlicher Vorteil im Vergleich zu anderen Techniken zur Porencharakterisierung ist, dass mit der PLS neben offen zugänglichen auch geschlossene Poren nachgewiesen werden können, die von invasiven Methoden nicht erreicht werden. Dies gibt in Kombination mit den invasiven Methoden zusätzlichen Aufschluss über die Porenstruktur der porösen Glasmembranen.

#### *b) Modifikationen*

Durch die verschiedenen beschriebenen Modifikationen (vgl. Kap. 3. C. 3.) ändert sich die jeweilige Zusammensetzung der porösen Glasmembranen. Mit Hilfe verschiedener Methoden ist es möglich, sowohl die Gesamtzusammensetzung der Membranen als auch die Molekülstruktur der erfolgten Modifikationen festzustellen. Anhand dieser Daten kann auf den Erfolg der Modifikationen geschlossen werden.

Eine Möglichkeit, die Modifikationen nachzuweisen, ist die **Röntgenfluoreszenzanalyse**. Hierbei werden Elektronen der einzelnen Atome zunächst durch energiereiche Strahlung im Bereich von 0.1 keV bis 100 keV so angeregt, dass sie von niedrigen auf höhere Elektronenschalen-Niveaus, beispielsweise von der K- zur L-Schale, geschleudert werden. Die hierfür mindestens notwendige Strahlungsenergie muss größer sein, als die Bindungsenergie  $E_K$  des Elektrons. Diese wiederum ergibt sich aus dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  und der Eigenfrequenz des Elektrons  $\nu_K$  entsprechend Gleichung (XII).

$$E_K = h \cdot \nu_K \quad (\text{XII})$$

Fallen diese oder andere Elektronen desselben Atoms zu einem späteren Zeitpunkt aus den äußeren Schalen auf niedrigere Energieniveaus zurück, so emittieren sie je nach Größe des Niveau-Sprungs, den sogenannten „Termübergängen“, Röntgenstrahlen in ganz spezifischen Spektralbereichen.

### III. Theoretische Grundlagen

Üblicherweise erfolgt eine Zuordnung der verschiedenen Termübergänge zwischen den unterschiedlichen Schalen zu Serien (K-, L-, M-Serie). Aufgrund der zeitverzögerten Emission der Röntgenstrahlen kommt es quasi zu einer Art Nachleuchten, eben der „Fluoreszenz“, welches sich sehr gut detektieren lässt. Anhand der emittierten Spektren können die jeweiligen Elemente spezifisch nachgewiesen und entsprechend der jeweiligen Signalintensität ihr Gehalt innerhalb des Feststoffes festgestellt werden. Indem der Gesamtgehalt an Kohlenstoff, Stickstoff bzw. Schwefel der modifizierten Membranen zur spezifischen Oberfläche ins Verhältnis gesetzt wird, kann quantitativ erfasst werden, wieviele Oberflächenspezies an der Oberfläche vorliegen [80, 81]. Diese Daten geben darüber Auskunft, wie hoch der Bedeckungsgrad der Membranen ist, also ob die erzielte Belegung mit den entsprechenden Modifikationen erreicht wird und in welchem Maße.

Mittels der **DRIFT-Spektroskopie** sowie der  **$^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie** können die bei der Modifikation in die Membranen eingebrachten Moleküle nachgewiesen werden.

Die **DRIFT-Spektroskopie** (engl. diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy) basiert dabei auf der diffusen Rückstrahlung von Infrarot-Licht vom Probenmaterial. Bei dieser Methode werden ganze Moleküle durch Infrarot-Strahlung zu Schwingungen angeregt. Die Einstrahlung erfolgt bei IR-Spektroskopischen Verfahren im Allgemeinen bei Wellenlängen ( $\lambda$ ) zwischen  $2.5\ \mu\text{m}$  und  $15\ \mu\text{m}$ . Die jeweilige Wellenlänge wird in der Regel nach Gleichung (XIII) in die Wellenzahl  $\alpha$  umgerechnet und in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{XIII})$$

Es ergeben sich Wellenzahlen im Bereich von  $4000\ \text{cm}^{-1}$  bis  $400\ \text{cm}^{-1}$ . Da die jeweilige Absorptionsenergie  $E_{\text{Abs}}$  sich in gleicher Weise berechnen lässt, wie in Gleichung (XII) und weiterhin für  $\nu$  Gleichung (XIV) mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  gilt, ergibt sich eine direkte Proportionalität zwischen  $E_{\text{Abs}}$  und Wellenzahl entsprechend Gleichung (XV), was eine relativ leichte Zuordnung von Energiegehalt und Wellenlänge ermöglicht.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{XIV})$$

$$E_{\text{Abs}} = h \cdot c \cdot \alpha \quad (\text{XV})$$

Die Absorption der Infrarotstrahlung bewirkt Schwingungen einzelner Atome innerhalb ihres Moleküls. So kann es je nach Molekülgeometrie zu verschiedenen Streck-, Biege- und Rotationschwingungen kommen. Eine Absorption kann dabei nur dann erfolgen, wenn diese mit der richtigen Frequenz auf das jeweilige Molekül trifft, der jeweiligen Resonanzfrequenz. Daraus resultiert eine gequantelte Absorption der Energie. Im Spektrum über den gemessenen Frequenzbereich hinweg, wirkt sich dies in Form drastisch verringerter Reflektion bei bestimmten Wellenzahlen aus. Die beschriebenen Effekte treten jeweils nur in einem kleinen Bereich der Moleküle über wenige (etwa 2 bis 3) Atome hinweg auf, so dass mittels der IR-spektroskopischen Methoden vor allem einzelne funktionelle Gruppen nachgewiesen werden können [82].

Aufgrund der amorphen Silikatstruktur ist die Absorption im eingesetzten Spektralbereich zu groß und somit die Durchstrahlung der in dieser Arbeit untersuchten Proben nahezu unmöglich. Weiterhin ist die Beladung bezogen auf die Gesamtmasse des Systems relativ gering, so dass das Absorptionssignal der Oberflächengruppen zusätzlich ebenfalls gering ausfällt. Es ist daher nicht möglich, auf rein reflektive oder durchstrahlende IR-spektroskopische Methoden zurückzugreifen.

### III. Theoretische Grundlagen

Die Auswertung der Absorptionssignale erfolgt dann auf elektronischem Wege mittels Fourier-Transformation und durch Vergleich mit bekannten IR-Signaturen.

Während die Methoden der Infrarotspektroskopie vor allem auf der Anregung und Detektion von Schwingungen ganzer Molekülgruppen und deren Bindungen basieren, werden bei den **NMR-Verfahren** (engl. Nuclear Magnetic Resonance) einzelne Atomkerne durch elektromagnetische Strahlung zur Schwingung angeregt. Bei der kernmagnetischen Resonanz-Spektrometrie werden solche Kerne, die einen Eigendrehimpuls, den sogenannten „Kernspin“, aufweisen, in ein sehr starkes und homogenes äußeres Magnetfeld eingebracht.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{31}\text{P}$  sind Beispiele für Kerne mit einer Spinquantenzahl  $m$  von  $\frac{1}{2}$ . Hieraus ergeben sich zwei Werte für das sogenannte „magnetische Moment“. Innerhalb eines Magnetfeldes richten sich diese Kerne entweder parallel ( $+\frac{1}{2}$ ) oder antiparallel ( $-\frac{1}{2}$ ) zum Feld aus, wobei die parallele Ausrichtung energetisch begünstigt ist. Die Ausrichtung der Kerne innerhalb des Feldes erfolgt dabei vereinfacht ausgedrückt analog zu einer Kompassnadel. Die Ausrichtung entlang des magnetischen Feldes erfolgt jedoch nicht schlagartig. Aufgrund der ursprünglichen Drehbewegung besitzen die Kerne einen Drehimpuls und hieraus resultierend eine gewisse Trägheit. Es resultiert eine der Feldrichtung senkrecht wirkende Kraft und hieraus wiederum eine kreiselnd torkelnde Präzessionsbewegung. Werden die Kerne durch ein zusätzliches hochfrequent wechselndes Magnetfeld angestoßen, wechselt der Kernspin jeweils vom einen in den anderen Zustand. Hierbei wird Energie absorbiert. Je nach Frequenz und Kern kann es dabei zu Resonanzen kommen; die absorbierte Energie wird dann als Resonanzenergie bezeichnet.

Aufgrund der unterschiedlichen Bindungszustände zwischen den Atomen der Moleküle und der daraus resultierenden Bindungsenergien, kommt es zu leichten Verschiebungen der Resonanzfrequenz im Vergleich zu ungebundenen Kernen. Wird diese Änderung um wenige 100 Hz auf die Frequenz des ursprünglichen Signals von etwa 1 MHz bezogen, so ergibt sich eine Verschiebung um einige millionstel Teile. Diese wird in ppm (engl. parts per million) angegeben. Aus den aufgenommenen Spektren kann so sehr genau auf die Stellung einzelner Atome und Atomgruppen innerhalb eines Moleküls geschlossen werden. Für Kohlenstoff-Verbindungen verhilft so die  **$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie** zu einer eindeutigen Strukturformel der analysierten funktionellen Gruppen. Hierdurch ist es möglich, qualitative Aussagen darüber zu treffen, ob es gelungen ist, die gewünschten Spezies auf die Oberfläche aufzubringen [83].

Eine bewährte Methode zur Trennung von Stoffgemischen ist die Chromatographie. Hierbei werden unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften voneinander zu trennender Stoffe genutzt, die sich in unterschiedlichen Laufzeiten der mobilen Phase (Flüssigkeits- oder Gasgemische) entlang einer stationären Feststoff- oder Gelphase ausdrücken. Je nach Methodik erfolgt die Trennung in einer sogenannten Säule oder in dünnen Schichten. Die Trennungswirkung basiert dabei auf verschieden starken Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Stoffen der mobilen und der stationären Phase. Zur Anwendung kommen vor allem Adsorptions-, Diffusions-, Ionenaustausch- oder Molekülausschlussverfahren. Aufgrund der stets gleichen Wirkmechanismen und Bedingungen kommt es zu sehr guten und reproduzierbaren Trennergebnissen. Bei der **Inversen Gaschromatographie** (IGC) werden dieselben physikalisch-chemischen Effekte jedoch zur Charakterisierung der stationären Phase genutzt. Indem verschiedene Referenz-Gase oder Dämpfe bekannter Zusammensetzung und Wechselwirkung (auch „Sondenmoleküle“) durch einen zu untersuchenden Feststoff hindurch geleitet werden, ergeben sich entsprechend der adsorptiven Eigenschaften spezifische Laufzeiten. Diese werden aufgrund der Wechselwirkungen zwischen dem Gas und dem Feststoff von der Oberflächenbeschaffenheit sowie den funktionellen Gruppen innerhalb des festen Materials

### III. Theoretische Grundlagen

stark beeinflusst. Mittels dieser Methode können qualitative Aussagen über die Acidität und die Polarität von Oberflächen getroffen werden [84]. Veränderungen dieser Parameter durch die Modifikation der porösen Glasmembranen haben direkten Einfluss auf das Wanderungsverhalten der (stark) polaren Ionen und Wassermoleküle des in der VFB verwendeten Elektrolyten und somit auf die Selektivität der jeweiligen Membran (vgl. Kapitel III. B. 2.).

Zusätzliche Daten über die Wanderungsgeschwindigkeiten von Molekülen innerhalb eines Materials kann die **Pulsed-Field-Gradient-(PFG)-NMR-Spektroskopie** liefern. Diese Methode basiert auf zusätzlichen, sehr kurzzeitigen und kleinräumigen gepulsten Änderungen des äußeren Magnetfeldes eines  $^1\text{H}$ -NMR (vgl. siehe oben). Hierdurch ist es möglich, orts aufgelöst Resonanzen der Moleküle zu erzeugen. Durch die Eigenbewegung der Teilchen kommt es zu zusätzlichen detektierbaren Phasenverschiebungen in Relation zum variierenden Magnetfeld. Hieraus lässt sich ein Selbstdiffusionskoeffizient für die Wasserstoffatome bestimmen, der zunächst allgemeine Aussagen über die Beweglichkeit von Molekülen innerhalb des Porensystems ermöglicht. Im Weiteren ist jedoch insbesondere die Selbstdiffusion und somit die Beweglichkeit von Wasserstoff innerhalb der Membranen von besonderem Interesse im Sinne der Protonenleitfähigkeit der Membranen [85, 86].

Anhand der in diesem Kapitel genannten Methoden kann also eine Vielzahl verschiedener Faktoren der Oberflächenbeschaffenheit der porösen Glasmembranen sowie deren Beeinflussung durch die Modifikationen bestimmt werden. Aufgrund dieser Daten ist es möglich, jede der einzelnen Membranen genau zu charakterisieren und die jeweiligen Änderungen ihren Auswirkungen in den nachfolgenden Experimenten einander gegenüberzustellen.



### IV. Experimentelle Grundlagen

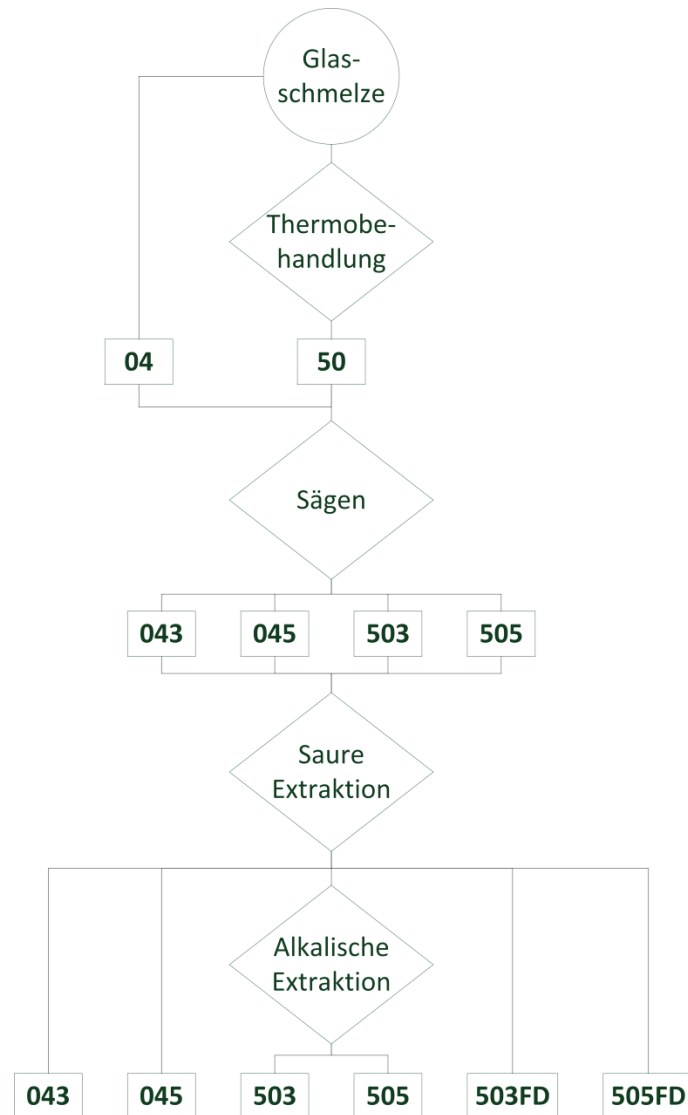
Die Charakterisierung der Eigenschaften und Beschaffenheit der Oberflächen der porösen Glasmembranen wurde bereits kurz beschrieben. In diesem Kapitel soll nun ausführlicher beschrieben werden, welche Membrankonfigurationen und mit welchen Methoden die elektrochemischen Eigenschaften der Membranen bestimmt werden. Hierzu werden zunächst die Herstellungsparameter und die sich daraus ergebende Systematik erläutert. Weiterhin werden der allgemeine Messaufbau sowie die darin verwendeten Messzellen eingehend beschrieben. Anschließend werden die Methoden selbst und die daraus zu gewinnenden Aussagen näher erläutert.

#### A. Herstellung und Systematik der porösen Glasmembranen

Die prinzipielle Herstellung poröser Glasmembranen nach dem partiellen VYCOR®-Prozess wurde bereits in Kapitel III. C. 1 beschrieben. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte der Glasherstellung und -modifikation, wie sie vom Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig vorgenommen werden, und die sich daraus ergebende Nomenklatur beschrieben.

Zunächst werden aus den Rohstoffen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Glasformkörper der Maße  $16 \times 4 \times 2.5 \text{ cm}^3$  erschmolzen, welche mittels einer LOGITECH SAW 15 Diamantdraht-Bandsäge zu kleineren Blöcken zersägt werden. Einige dieser Gläser werden dann direkt in kleinere Scheiben gesägt und einer sauren Extraktion unterzogen, so dass diese bereits über sehr kleine Poren verfügen. Der mittlere Porendurchmesser dieser Membranen wird bei etwa 4 nm erwartet. Daher ergeben sich in der Nomenklatur die ersten beiden Stellen zu „04“. Die anderen Membranen, die im zweiten Schritt einer Thermobehandlung bei 580°C für 24 h unterzogen werden, sollten einen mittleren Porendurchmesser von etwa 50 nm aufweisen. Hieraus ergibt sich für deren Bezeichnung in den ersten beiden Stellen die Angabe „50“. Die Thermobehandlung erfolgt in einem NABERTHERM 7/H Kammerofen. Im dritten Schritt werden sowohl aus den bis hierhin unbehandelten wie auch den getemperten Blöcken dünne Scheiben zu 0.3 mm oder zu 0.5 mm Dicke mittels einer Innenlochkreissäge APD 1 der Firma LOGITECH gesägt. Hieraus ergibt sich innerhalb der Membran-Nomenklatur die dritte Stelle entweder zu einer „3“ oder zu einer „5“. Im vierten Schritt erfolgt die saure Extraktion der Membranen mittels Salzsäure (HCl) bei 90°C für 3 h bei einer HCl-Konzentration von  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Innerhalb des Porensystems der Membranen mit größeren Porendurchmessern kommt es nun zu der genannten Ablagerung fein verteilter Silika-Partikel, welche durch eine abschließende Behandlung mit Natronlauge der Konzentration  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  für 2.5 h bei Raumtemperatur herausgelöst werden können. Membranen, bei denen dieser Schritt nicht vorgenommen wird, enthalten quasi als erste glasseitige Modifikation weiterhin das fein dispers verteilte Material und bekommen daher in der Nomenklatur den Zusatz „FD“. Da sich in den thermisch unbehandelten Membranen keine Partikel ablagern, bewirkt bei diesen eine zusätzliche alkalische Nachbehandlung keine nennenswerten Veränderungen am Porensystem und entfällt somit. Mit diesem Schritt ist die Herstellung der unmodifizierten (nativen) Membranen abgeschlossen. Eine Übersicht der verschiedenen Herstellungsschritte sowie der sich daraus ergebenden Nomenklatur ist **Abbildung 12** zu entnehmen.

Einige der so dargestellten Membranen kommen in ihrer nativen Form zum Einsatz in der weiter unten beschriebenen elektrochemischen Charakterisierung (Kap. IV. C). Einige Membranen werden



**Abbildung 12:** Schrittweise Herstellung der nativen porösen Glasmembranen und Nomenklatur.

jedoch den weiteren Modifikationen, wie in Kapitel III. C. 3 beschrieben, unterzogen. Hierfür erhalten sie entsprechend des jeweiligen Modifikationstyps einen weiteren Buchstaben innerhalb der Nomenklatur. Für die Modifikation mit Sulfonsäuregruppen wird der Buchstabe „S“, für die Modifikation mit Trimethylammoniumchloridgruppen aufgrund des zentralen Stickstoffatoms dieser Gruppe ein „N“ gewählt und für die Modifikation mit Propylpyridiniumgruppen ein „P“. Eine Übersicht der verschiedenen Membranmodifikationen und deren avisierten Eigenschaften ist in **Tabelle 1** angegeben.

Da die Nomenklatur bei der Darstellung der Ergebnisse sowie deren Auswertung von elementarer Bedeutung ist, soll diese der Übersicht halber noch einmal an einem konkreten Beispiel dargestellt werden: Die in diesem Kapitel weiter unten beschriebene Membran **503FDS** (vgl. Kapitel IV C. 2) entspricht einer thermisch nachbehandelten Membran mit einem erwarteten maximalen Porendurchmesser von **50** nm, welche auf eine Dicke von **300** µm gesägt ist, nicht alkalisch nachbehandelt wird, weshalb das Porensystem von **fein dispersem** Material verdeckt ist und deren innere Oberfläche mit **Sulfonsäuregruppen** modifiziert ist.

Die so hergestellten nativen wie auch modifizierten Membranen werden, wie im Folgenden beschrieben, in die Messzellen eingesetzt und anschließend hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert.

**Tabelle 1:** Systematik der porösen Glasmembranen.

	Porensystemtyp	Avisierter mittlerer Porendurchmesser / nm	Membrandicke / $\mu\text{m}$	Modifikation mit Oberflächengruppen
<b>043</b>	Ausgangsglas	4	300	-
<b>043S</b>				Sulfonsäure
<b>043N</b>				Trimethylammonium
<b>043P</b>				Propylpyridinium
<b>045</b>	Ausgangsglas	4	500	-
<b>045S</b>				Sulfonsäure
<b>045N</b>				Trimethylammonium
<b>045P</b>				Propylpyridinium
<b>503FD</b>	Thermische Nachbehandlung; ohne alkalische Nachbehandlung, daher fein disperse Silika-Partikel	<10 (50)	300	-
<b>503FDS</b>				Sulfonsäure
<b>503FDN</b>				Trimethylammonium
<b>503FDP</b>				Propylpyridinium
<b>505FD</b>	Nachbehandlung, daher fein disperse Silika-Partikel	<10 (50)	500	-
<b>505FDS</b>				Sulfonsäure
<b>505FDN</b>				Trimethylammonium
<b>505FDP</b>				Propylpyridinium
<b>503</b>	Thermische und alkalische Nachbehandlung	50	300	-
<b>505</b>			500	-
<b>505N</b>				Trimethylammonium
<b>505P</b>				Propylpyridinium

## B. Aufbau der Messzellen

Die verwendeten porösen Glasmembranen haben aufgrund ihrer starren und spröden mechanischen Eigenschaften ganz charakteristische Eigenheiten sowohl hinsichtlich des allgemeinen Handlings als auch mit Blick auf ihren Einbau in die Messzellen. Ein wesentlicher Schritt im Sinne einer gleichartigen und vor allem vergleichbaren elektrochemischen Charakterisierung stellt deshalb die Entwicklung einer entsprechenden Messzelle dar. Diese soll sowohl für die Verwendung der porösen Glasmembranen als auch für den Einsatz der flexiblen und weichen Polymermembranen aus dem Referenzmaterial Nafion™ 117 möglichst identische Bedingungen schaffen.

Erste Vorversuche zeigten, dass es aufgrund der Neigung zu Rissen und Brüchen der Glasmembranen bei ungleichmäßiger oder gar punktueller Belastung nur schwer möglich ist, diese auf die gleiche Weise zu verbauen, wie es bei den Polymermembranen in der Regel üblich ist. In konventionellen Aufbauten dienen oftmals die Membranen selbst als Abdichtung zwischen den Bipolarplatten (BPP) und der Umgebung der Zelle. Dies wird durch einen Überstand der Membran über den Bereich der aktiv genutzten Fläche hinaus realisiert. Gegebenenfalls und insbesondere bei der Anordnung in Stacks kommen zusätzlich flache Dichtungen im direkten Kontakt zwischen der Membran und den BPPs zum Einsatz. Die BPPs haben ihren Namen daher, dass sie in Stacks auf beiden Seiten vom jeweils unterschiedlich geladenen Elektrolyten umspült werden und somit in zwei verschiedenen Zellen eine unterschiedliche relative Polarität aufweisen. In beiden Varianten werden die Membranen direkt mit dem zur Abdichtung benötigten Druck beaufschlagt. Die Membran wird so zu einem strukturellen Bauteil der Zelle und des gesamten Stacks. Wird eine Glasmembran auf die gleiche Weise verbaut, so wirken sich eventuelle Ungleichmäßigkeiten in der Druckverteilung,

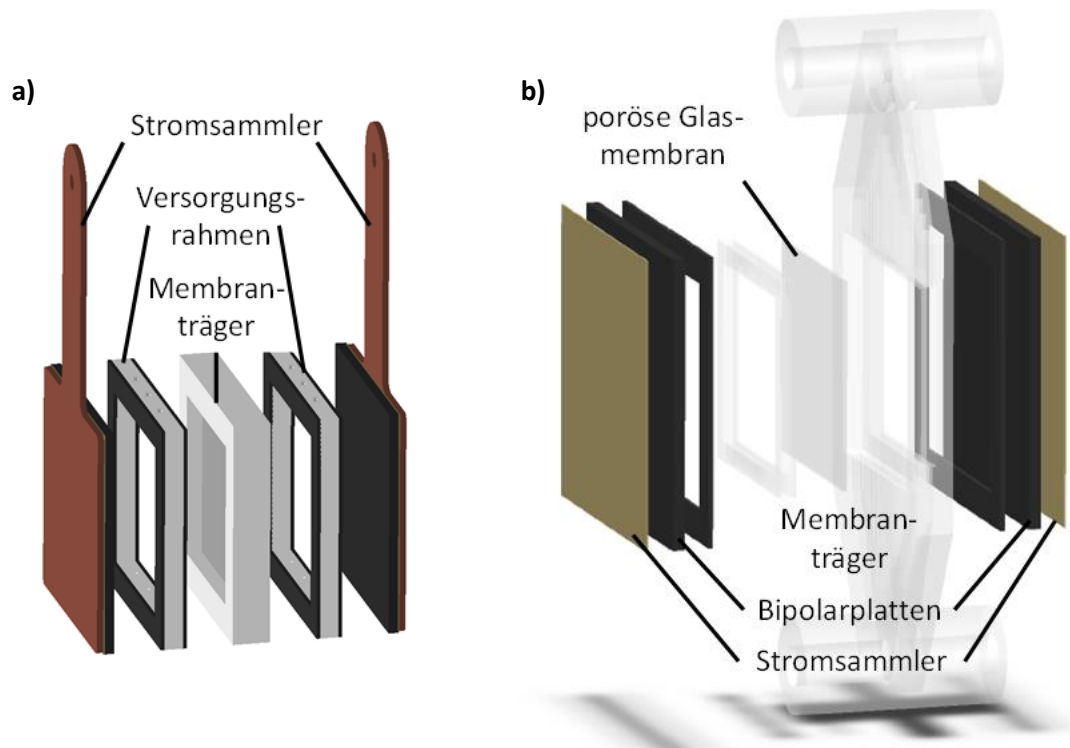
#### IV. Experimentelle Grundlagen

hervorgerufen durch eine ungleichmäßige äußere Verspannung oder durch minimale oberflächliche Unebenheiten der Membranen und weiteren Bauteile, verheerend auf deren Integrität aus. Es kommt unweigerlich zu Rissen und zum Bruch der Membran und die beabsichtigte Trennwirkung kann sich nicht mehr entfalten. In den Versuchen ist dies spätestens durch eine drastische Verschiebung des Elektrolyten innerhalb weniger Sekunden erkennbar und führt zu einem Abbruch der Versuche.

Um diesem Problem der hohen und ungleichmäßigen mechanischen Belastung zu begegnen, wurde eigens eine Messzelle entwickelt. Diese Zelle erfüllt gleichzeitig mehrere für die Funktion der Zelle elementare Aufgaben:

- ▶ druckfreie Einfassung der Membranen
- ▶ dauerhafte und dichte Trennung der Elektrolyte der beiden Halbzellen
- ▶ Dichtigkeit der Elektrolytkammern
- ▶ gleichmäßige Durchströmung der Elektroden

In mehreren Versuchen konnte ein Aufbau ähnlich dem einer handelsüblichen Fensterscheibe entwickelt werden. Die Membranen werden dabei in eine Mulde eines äußeren Membranträgers eingeklebt. Hieraus ergibt sich für die Vorversuche der Aufbau, wie er in **Abbildung 13 a)** dargestellt ist. Die Versorgung dieser Zelle erfolgt mit einzelnen sehr feinen Schläuchen mit einem Außendurchmesser von 1.6 mm und einem Innendurchmesser von lediglich 0.6 mm, die in dafür vorgesehene Öffnungen der Versorgungsrahmen eingeklebt werden. Diese sehr feinen Schläuche neigen jedoch stark dazu, sich mit Partikeln zuzusetzen. Das können zum Beispiel in geringen Mengen aus den Elektrodenvliesen ausgewaschene Fasern oder andere feinste Verunreinigungen sein, die während der Versuchsvorbereitungen in die Zellen oder den Elektrolyten gelangen. Setzen sich diese Schläuche zu, kommt es zu einem starken Druckverlust. Da hiervon vor allem die abführenden



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung der Messzellen  
**a)** für die Vorversuche sowie **b)** für die Reihentests.

#### IV. Experimentelle Grundlagen

Schläuche betroffen sind, führt der hohe Druckverlust zu einem Rückstau und somit zu einem einseitigen Druckanstieg innerhalb des Elektrolytraums, der wiederum zum Bruch der Membranen führt. Zudem erweist sich die sehr kleine Klebefläche sowie die Vielzahl der Klebestellen (jeweils drei Zu- und Abführungen je Halbzelle) als nachteilig für die Dauerhaftigkeit und Dichtigkeit der Verbindung der Schläuche mit dem Versorgungsrahmen. Weiterhin kann auf diese Weise nur in geringem Maße eine gleichmäßige Durchströmung der Elektrodenvliese erreicht werden.

Die beschriebenen Probleme können mit dem Zellaufbau, wie er in **Abbildung 13 b)** dargestellt ist, größtenteils vermieden werden. Durch die Zu- und Abführung des Elektrolyten in die beiden Elektrolytkammern durch jeweils 15 gleichgroße parallele Kanäle mit einem Durchmesser von 1 mm ist eine möglichst gleichartige und gleichmäßige Strömung gewährleistet. Selbst das Zusetzen einzelner Kanäle führt nicht zu einer starken Ungleichverteilung oder dem erwähnten starken Druckverlust. Die gesamte Konstruktion ist in dieser Form und Kleinteiligkeit jedoch nur mittels modernster stereolithographischer Methoden (3D-Druck) realisierbar. Der allgemeine Aufbau der Messzellen sowie die Funktion der einzelnen Teile soll im Folgenden zunächst entlang der Strömung des Elektrolyten und anschließend anhand des elektrischen Flusses verdeutlicht werden. Da die Zellen im Wesentlichen spiegelsymmetrisch aufgebaut sind und sich somit die Bauteile ab der Membran lediglich in umgekehrter Reihenfolge wiederholen, wird bei diesen Erläuterungen jeweils nur eine Halbzelle bis einschließlich der Membran beschrieben.

In den Zellen, wie sie für die Vorversuche verwendet werden (vgl. **Abb. 13 a)**, wird der Elektrolyt zunächst durch drei sehr feine Schläuche von unten in den Elektrolytraum eingebracht, um eventuell vorhandene Blasen auszutreiben. Dieser wird von einem quadratischen Versorgungsrahmen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) mit den Außenmaßen von 36 mm und einem Innendurchmesser von 28 mm aufgespannt, welcher mit den entsprechenden Bohrungen für die Aufnahme der Schläuche versehen ist. Der Rahmen wird zum Membranträger und zum Stromsammel hin mittels FKM 65 Dichtungen der Firma EISENHUTH abgedichtet. Im Elektrolytraum befinden sich zwei Lagen Kohlenstofffaservlies vom Typ SIGRACELL GFD 4.6 EA der SGL GROUP. Diese Vliese haben eine sehr hohe Oberfläche sowie Leitfähigkeit und dienen der Elektronenübertragung zwischen der festen Phase und dem Elektrolyten. Sie stehen dabei in direktem Kontakt mit den Bipolarplatten auf der einen Seite, der Glasmembran auf der anderen Seite und innerhalb ihres Volumens mit dem Elektrolyten. Die BPP bestehen aus einem mit hohen Anteilen an Graphit gefüllten Polypropylen PPG 86, ebenfalls der Firma EISENHUTH. In dieser Konfiguration dienen sie zum einen der äußeren Begrenzung des Elektrolytraumes, zum anderen als Übergang zum elektrischen Leiter, indem sie den Elektronenfluss von außerhalb der Zelle in das Kohlenstofffaservlies ermöglichen. Nach der Reaktion des Elektrolyten mit den ein- bzw. ausgetragenen Elektronen sowie dem Ladungsausgleich über die Membran wird der Elektrolyt über weitere drei Schläuche an der Oberseite wieder in die Vorratsbehälter abgeführt.

Der Membranträger besteht aus zwei aufeinander geklebten quadratischen Rahmen mit gleichen Außendurchmessern von 36 mm aber unterschiedlichen Innendurchmessern von 28 mm und 22 mm, ebenfalls aus PMMA. Auf diese Weise formen sie eine Mulde, in welche die Membran eingeklebt werden kann und spannen gleichzeitig mit dem kleinsten Innendurchmesser die an der Membran zur Verfügung stehende aktive Fläche von  $4.84 \text{ cm}^2$  ( $= 22 \times 22 \text{ mm}^2$ ) auf. In den Vorversuchen wurde zum Verkleben der Schläuche wie auch der Membranen Epoxidharz verwendet. Dieses ist jedoch nur für einige wenige und kürzere Versuche geeignet, da der Elektrolyt innerhalb einiger Tage bis weniger Wochen zur Degradation des Harzes und somit zu Undichtigkeiten bzw. Ablösungen führt.

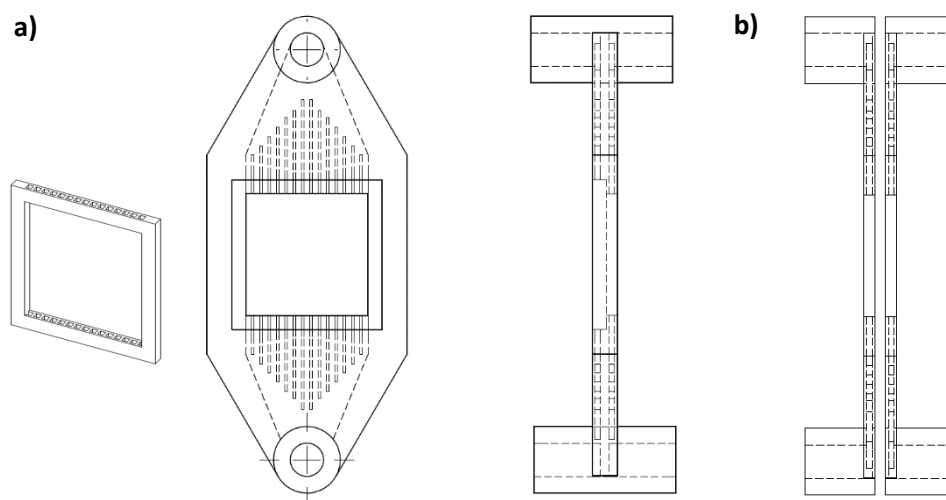
#### IV. Experimentelle Grundlagen

In der Fertigung einzelner Bauteile und zum Teil auch ganzer Baugruppen für VFBs haben sich in den letzten Jahren verschiedene Verfahren des 3D-Druckes etabliert [87]. Mit Hilfe eines FORM 1+ 3D-Druckers der Firma FORMLABS werden die Membranträger für die Zellen der Serientests in einem stereolithographischen Verfahren aus einem photokatalytisch angeregten Harz gefertigt. Durch eine punktgenaue Bestrahlung des Harzes mit einem UV-Laser härtet dieses an den betroffenen Stellen zu PMMA aus. Damit ist es möglich, auch sehr feine Strukturen kleiner als 1 mm direkt zu erstellen. Auf diese Weise können in den Membranträgern planparallele und nur 1 mm weite Kanäle zur Elektrolytversorgung, die muldenförmige Membranaufnahme sowie eine direkte Anschlussmöglichkeit für Schlauchverschraubungen in nur einem einzigen Bauteil erzeugt werden. Die beschriebenen Membranträger sind in **Abbildung 14 a** schematisch dargestellt, wobei die innenliegenden Kanäle sowie das ebenfalls innerhalb befindliche Strömungsverteilungsfeld durch gestrichelte Linien angedeutet sind. Die eingesetzten Schlauchverschraubungen für handelsübliche DN 04/06-Schläuche erlauben eine deutlich beständigere Verbindung mit dem Membranträger, als die Verklebung der einzelnen kleinen Schläuche. Zudem kommt es zu keinen weiteren Verstopfungen mit Kleinstpartikeln.

Eine zusätzlich gefertigte und eingeklebte Einlage, welche ebenfalls mit Kanälen versehen ist, sorgt weiterhin dafür, dass nach Einkleben der Membran die unterschiedliche Rahmenbreite der Mulde ausgeglichen wird (vgl. linke Darstellung in **Abb. 14 a**). Auf diese Weise erhält man auf beiden Seiten der Membran dasselbe Strömungsfeld, eine bessere Abdichtung der Membran sowie zusätzliche Stabilität. Die Verklebung in den Serientestzellen erfolgt mittels eines handelsüblichen Lackes auf Basis von Nitrocellulose.

Da die Polymermembranen sich mit den zur Verfügung stehenden Klebstoffen nicht in der beschriebenen Mulde dauerhaft und dicht fixieren lassen, ist es notwendig, diese auf traditionelle Weise zwischen zwei gleich geformten Halbzellen einzuspannen (vgl. **Abb. 14 b**). Die Membran dient dabei selbst als Abdichtung der Zelle nach außen. Das Strömungsfeld innerhalb der beiden Halbzellen ist jedoch baugleich ausgeführt, wie in der Messzelle für Glasmembranen.

Der Gesamtaufbau dieser Zellen ist aufgrund der Vereinigung mehrerer Aufgaben innerhalb eines Bauteils um einige Teile reduziert. Der Elektrolyt wird ebenfalls wieder von unten zugeführt und gelangt durch die Schlauchverschraubung in ein Strömungsverteilungsfeld und die bereits beschrie-



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung der Membranträger der Serientests  
**a)** für poröse Glasmembranen mit Einlage **b)** für Polymermembranen.

benen Kanäle. Sie führen den Elektrolyten gleichmäßig in das Kohlenstofffaservlies. Aufgrund des kleineren Bauraums wird in diesen Zellen nur noch eines der genannten Vliese benötigt und somit auch der elektrische Zellwiderstand verringert. Es sei darauf hingewiesen, dass der gesamte zur Verfügung stehende Elektrolytraum im Vergleich zum Vorversuchsmodell verringert ist, sich somit weniger Toträume ausbilden und insgesamt die Versorgung der Membran deutlich verbessert ist. Anschließend wird der Elektrolyt wieder über Kanäle und ein weiteres Strömungssammlungsfeld aus der Zelle herausgeführt.

Der elektrische Weg führt von den Stromsammlern über das Kohlenstofffaservlies in den Elektrolyten und in Form von Protonen, Vanadium-Kationen und Sulfat-Anionen durch die jeweilige Membran. Die Stromsammler bestehen bei den Vorversuchsmodellen aus Kupferplatten, einem vergoldeten Nickelnetz zur Kontaktverbesserung sowie den Bipolarplatten. In den Serientestmodellen wird auf die Kupferplatten verzichtet, wodurch zum einen der Kontaktwiderstand zwischen der Kupferplatte und dem vergoldeten Nickelnetz und zum anderen auch die Gesamtanzahl an Bauteilen verringert wird, was eine Vereinfachung beim Zusammenbau der Zellen darstellt.

### C. Elektrochemische Eigenschaften

Für den Betrieb von Batterien im Allgemeinen und von VFB im Besonderen sind verschiedene Kennzahlen von großem Interesse. Hierüber lässt sich die Performance der gesamten Zelle, aber auch der eingesetzten Membranen charakterisieren und somit Aussagen über verschiedene Betriebszustände generieren. Verschiedene Zellen und Bautypen sowohl in der wissenschaftlichen Forschung wie auch in der industriellen Anwendung weisen unterschiedliche Abmessungen der Zellgeometrien auf. Somit ergeben sich über die zur Verfügung stehende aktive Fläche auch verschiedene Leistungsklassen. Daher werden die erreichten Ströme ( $I$ ) in der Regel auf die aktive Fläche bezogen und somit charakteristische Kennzahlen ( $j$  in  $\text{kA m}^{-2}$  oder  $\text{mA cm}^{-2}$ ) gewonnen. Für die sich aus dem Produkt aus Spannung und Strom ergebende Leistung ( $P = U \cdot I$ ) wird genauso vorgegangen und ebenfalls der Flächenbezug ( $p$  in  $\text{kW m}^{-2}$  oder  $\text{mW cm}^{-2}$ ) hergestellt.

Bei allen Messungen ist stets darauf zu achten, dass der Elektrolyt nicht mit Luftsauerstoff in Kontakt steht, da insbesondere der negative Elektrolyt (NE, V(II) bzw. V(III)) zur Oxidation neigt. Weiterhin kann es durch lokale Spannungsspitzen zur Entstehung von Wasserstoff kommen, wodurch potentiell Explosionsgefahr besteht. Zur Vermeidung dieser beiden Effekte werden die Elektrolyttanks dauerhaft mit einem befeuchteten Stickstoffstrom gespült. Die Befeuchtung dient dabei der Vermeidung eines Wasseraustrags aus dem Elektrolyten, der insbesondere bei Langzeitmessungen zu deutlichen Konzentrationsänderungen bis hin zum Eintrocknen des Elektrolyten führen kann. Als Elektrolyt kommt dabei ein Standard-Vanadium-Elektrolyt der Firma GfE Metalle und Materialien GmbH zum Einsatz, der im Ausgangszustand eine mittlere Ladung von  $\text{V}^{3.5+}$  aufweist, also gleich viele  $\text{V}^{3+}$  wie  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen, mit einer Gesamtkonzentration von  $1.6 \text{ mol L}^{-1}$  in einer wässrigen Schwefelsäurelösung von  $4 \text{ mol L}^{-1}$ . Im Folgenden wird auf die Methoden, die zur Charakterisierung der Membranen genutzt werden, und die daraus gewinnbaren Erkenntnisse eingegangen.

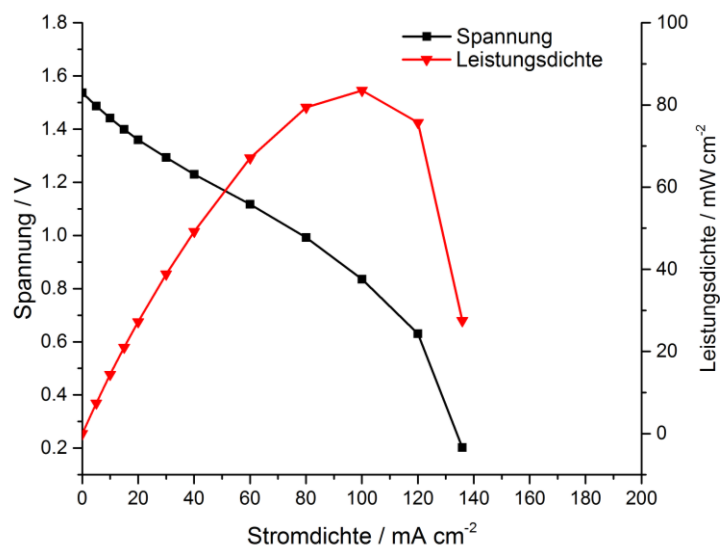
#### 1. Polarisation

Bei der Aufnahme von Polarisationskurven werden die Messzellen zunehmenden Strombelastungen ausgesetzt und die dabei resultierenden Zellspannungen gemessen. Es ergeben sich charakteristische Kennlinien. In **Abbildung 15** ist eine solche Kennlinie für eine mit Nafion™ 117 und nahezu vollständig



#### IV. Experimentelle Grundlagen

geladenem Elektrolyten betriebene Vorversuchszelle dargestellt. Es ist der Verlauf einer Stromdichte-Spannungskennlinie (U-j) in schwarz sowie einer Stromdichte-Leistungsdichte-Kennlinie (p-j) in rot zu sehen. Hierin sind im Verlauf der Spannungskennlinie (U-j-Kennlinie) drei verschiedene Bereiche zu erkennen. Der erste Bereich von  $0 \text{ mA cm}^{-2}$  bis etwa  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  zeigt einen nichtlinearen Verlauf mit einem immer kleiner werdenden Spannungsabfall von  $1.53 \text{ V}$  bis  $1.36 \text{ V}$  über der zunehmenden Stromdichte. Daran schließt sich ein zweiter Bereich mit nahezu linearem Verlauf im Bereich von  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $80 \text{ mA cm}^{-2}$  bis auf etwa  $1 \text{ V}$  und ein dritter Bereich mit drastisch zunehmendem Spannungsabfall bis auf fast  $0 \text{ V}$  an. In den jeweiligen Bereichen treten verschiedene Effekte in unterschiedlichem Maße auf. Diese Effekte werden mittels Überspannungen beschrieben. Im ersten Bereich tritt dabei vor allem die Aktivierungsüberspannung auf. Sie ergibt sich aus der Notwendigkeit, die chemischen Reaktionen mittels Aktivierungsenergie zu initiieren. Die Aktivierungsenergie wird in jeder chemischen Reaktion benötigt, ist dabei jedoch in ihrer Höhe charakteristisch für die jeweilige Reaktion. Da in VFBs lediglich Elektronenübergänge stattfinden, ist die Aktivierungsenergie in diesem Falle relativ gering und somit auch deren (nichtlinearer) Einfluss auf den Kurvenverlauf. Im zweiten Bereich gewinnen neben der aufzubringenden Aktivierungsenergie zunehmend ohmsche Widerstände an Einfluss auf den Spannungsverlauf. Diese werden bestimmt durch die elektrischen Widerstände, die sich innerhalb der Zelle auf dem beschriebenen Weg der Elektronen ergeben (vgl. Kap. IV. A), also den ohmschen Widerständen der Kupferplatten, vergoldeten Nickelnetze, BPPs, Kohlenstoffaservliese sowie des Elektrolyten und dem Widerstand der Membran gegenüber dem Protonenstrom. Im dritten Bereich kommt es zunehmend zur Ausbildung einer Überspannung durch Stofftransportbeschränkungen. Dies kann zum einen dadurch verursacht werden, dass die Vanadiumionen nicht mehr schnell genug an die Oberfläche des Kohlenstoffaservlieses an- und abdiffundieren können. So stehen zunehmend weniger Reaktionspartner an der Oberfläche zur Verfügung. Zum anderen kann es aufgrund der maximalen Beweglichkeit der Protonen auf ihrem Weg durch die Membranen zu einer zunehmenden Hemmung des gesamten Stromflusses kommen. Die Zellspannung ergibt sich dabei nach einem logarithmischen Zusammenhang aus der Konzentration an Reaktionspartnern (NERNSTsche Gleichung), woraus der in **Abbildung 15** gezeigte Verlauf resultiert. Anhand des Gesamtverlaufs lassen sich, in Analogie zu Brennstoffzellensystemen, auch zwei für jede Zelle charakteristische Grenzfälle ableiten. Dieses sind die sogenannte Leerlaufspannung, die sich im stromlosen Zustand, also bei  $0 \text{ mA cm}^{-2}$  ergibt, sowie



**Abbildung 15:** Charakteristische U-j- und p-j-Kennlinien von Nafion™ 117 gemessen in Vorversuchen mit nahezu vollständig geladenem Elektrolyten.



#### IV. Experimentelle Grundlagen

der maximale Kurzschlussstrom, der sich im Schnittpunkt des Spannungsverlaufs mit der Abszissenachse ablesen lässt. Da man mit Hilfe der Polarisationskurven das gesamte Spektrum verschiedener Stromstärken abdeckt, erhält man hierüber essentielle Aussagen über die verschiedensten möglichen Belastungsszenarien.

Für die Versuchen zur Ermittlung der Polarisationskurven werden folgende Parameter festgelegt:

- ▶ Förderrate des Elektrolyten (je Halbzelle):  $25 \text{ mL min}^{-1}$
- ▶ Ladungszustand (SoC) des Elektrolyten: rd. 100 % (90 % in Vorversuchen)
- ▶ Volumen des Elektrolyten (je Halbzelle): 100 mL
- ▶ 4-Tank-Anordnung

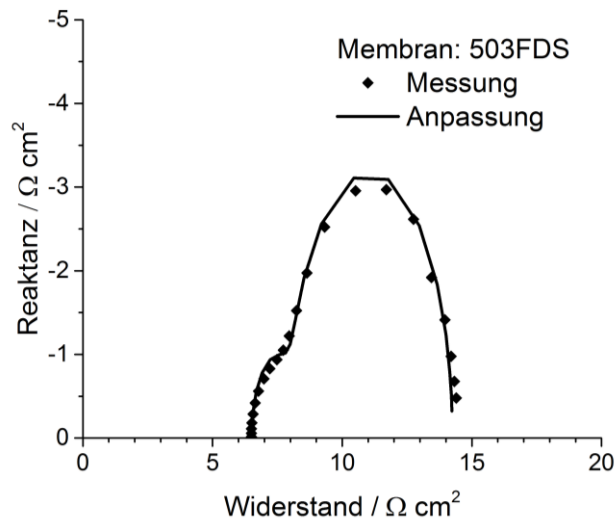
Die Besonderheit im Vergleich zum normalen Aufbau des Messsystems mit 2 Elektrolyttanks (vgl. **Abb. 4**, Kap. III. A. 4) ist, dass durch die 4-Tank-Anordnung die Rückvermischung des bereits entladenen Elektrolyten mit dem noch frisch aufgeladenen Elektrolyten (SoC = 100 %) vermieden wird und somit die Zelle stets mit der maximal möglichen Konzentration an Edukten versorgt wird. Im Gegensatz zu den weiteren Messverfahren wird hier mit der doppelten Elektrolytmenge gearbeitet, um hiervon genügend für die gesamte Messdauer zur Verfügung stellen zu können. Für die Einstellung der Stromstärke und die Aufzeichnung der daraus resultierenden Spannungswerte wurde ein CTS Battery Test System der Firma BaSyTec verwendet. Es ist zu beachten, dass Spannungen unterhalb von 0.2 V mit diesem Gerät ohne zusätzliche Maßnahmen nicht erreicht werden können.

Da sich die Leistungsdichte aus der Multiplikation der erreichten Spannung bei der jeweiligen Stromdichte ergibt, stellt sich der Verlauf dieser Kennlinie etwa glockenförmig mit einem drastischen Abfall in der Nähe des Kurzschlussstroms dar. Für einen sicheren und dauerhaften Betrieb einer solchen Zelle ist der Betriebspunkt so zu wählen, dass dieser etwas unterhalb des maximalen Leistungspunktes (engl. maximum power point = MPP) liegt. Bei einer Belastung über diesen Punkt hinaus droht sonst das System in einen unsicheren Zustand zu kippen, der zu einem plötzlichen und unkontrollierten Leistungsabfall bei gleichzeitig deutlich überhöhten Stromstärken führen kann. Weiterhin sind elektrische Systeme in der Regel für einen Betrieb innerhalb eines bestimmten Spannungsbereiches ausgelegt, weshalb ein Abfall unterhalb einer bestimmten Schwelle unbedingt zu vermeiden ist. Würde diese Grenze beispielsweise bei 1.0 V gesetzt, wäre ein Betrieb der oben genannten Zelle nur bis zu einer maximalen Stromdichte von etwa  $80 \text{ mA cm}^{-2}$  und somit einer Leistungsdichte von etwa  $80 \text{ mW cm}^{-2}$  möglich. Dies entspricht bei der aktiven Membranfläche von  $4.84 \text{ cm}^2$  einer Gesamtleistung des Systems von 387 mW.

Der Verlauf der beschriebenen Kurven ist sehr ähnlich zu solchen, wie sie von Brennstoffzellen bekannt sind. Es zeigt sich somit neben dem Aufbau auch anhand der charakteristischen Kennlinien die technologische Nähe der beiden Systeme. Der exakte Verlauf ist natürlich aufgrund der verschiedenen Reaktionspartner in den jeweiligen Systemen unterschiedlich. Nicht zuletzt ist das Spannungsniveau bei den VFB (je nach Ladungszustand) mit etwa 1.4 V bis 1.7 V deutlich höher als beispielsweise bei den Direktmethanolbrennstoffzellen (engl. direct methanol fuel cell = DMFC), wo bereits die Leerlaufspannung in der Regel weniger als 0.7 V beträgt.

## 2. Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie

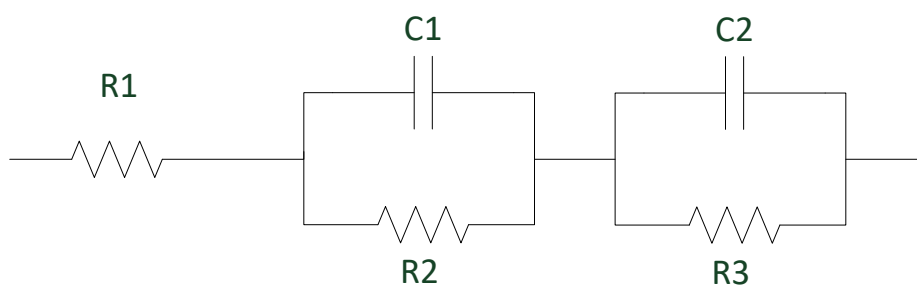
Mittels der Methode der elektrochemischen Impedanz-Spektroskopie (EIS) wird die Impedanz, also der Wechselstromwiderstand eines Systems innerhalb eines definierten Frequenzbereiches be-



**Abbildung 16:** Beispiel eines elektrochemischen Impedanzspektrums (EIS) anhand der Messung der Membran 503FDS sowie der zugehörigen Parameteranpassung (Fit).

stimmt. Weist ein System neben rein ohmschen Widerständen weitere elektrische Effekte auf, so kommt es bei der Anregung mit einem elektrischen Strom wechselnder Frequenz zu einer zeitlich verschobenen Antwort. Bei induktiven Anteilen kommt es zu einer zeitlich dem Strom voraus-eilenden, bei kapazitiven Anteilen zu einer zeitlich verzögerten Antwort der Spannung. Diese zeitliche Verschiebung der Spannungsantwort des Systems wird in der Elektrotechnik üblicherweise mittels einer imaginären Achse über dem ursprünglichen zeitlichen Signal - dem Realteil - dargestellt. Es ergibt sich zwischen dem Koordinatenursprung und dem jeweiligen Messwert ein von der Ordinatenachse abweichender Winkel. Dieser entspricht genau dem Phasenwinkel der zeitlichen Verschiebung zwischen Signal und Antwort. Da RFB in der Regel nur mit relativ konstanten Gleichströmen betrieben werden, ist vor allem der rein ohmsche Widerstand für die Anwendung interessant. Dieser kann jedoch ebenfalls mittels der EIS ermittelt werden und ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Messwerte mit der Abszissenachse im Bereich der hohen Frequenzen. In **Abbildung 16** ist dies im linken Teil des Diagramms etwa bei 6,5  $\Omega \text{ cm}^2$  der Fall.

Eine Messung an der Membran **503FDS** bei einem Ladungszustand des Systems (SoC) von 50 % ist in **Abbildung 16** exemplarisch dargestellt. Zur Bestimmung der verschiedenen Anteile der Antwort des Systems wird ein Ersatzschaltbild und eine Parameteranpassung (Fitting) verwendet. Anhand dieser können Teile der Antwort einzelnen Effekten zugeordnet werden. Das verwendete Ersatzschaltbild ist in **Abbildung 17** dargestellt. Das Fitting der Parameter erfolgt mittels des Solvers von MS Excel. Das Ersatzschaltbild enthält einen seriellen Widerstand R1 sowie zwei Kapazitäten C1 und C2, die jeweils mit einem weiteren parallelen Widerstand R2 und R3 versehen in Reihe zu R1 verschaltet sind. Die Flächenwiderstände werden dabei als Kehrwert der flächenbezogenen Leitfähigkeit berechnet und in



**Abbildung 17:** Ersatzschaltbild für die Parameteranpassung (Fit).

#### IV. Experimentelle Grundlagen

$\Omega \text{ cm}^2$  angegeben. Die Kapazitäten ergeben sich aus verschiedenen Grenzflächenphänomenen an den beiden Elektroden. Diese laufen an der Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und der Membran ab. So kommt es insbesondere bei höheren Frequenzen zum Teil nur zu einer wechselweisen Auf- und Entladung der oberflächennahen Vanadiumionen. Es findet zwar ein Energieaustausch zwischen der Oberfläche und dem Elektrolyten statt, wofür Energie aufgewendet werden muss, dies führt jedoch nicht zu einer effektiven Veränderung des Ladungszustandes des Gesamtelektrolyten. Da der Abtransport der Ionen von der Oberfläche im Vergleich zur Umladung nicht schnell genug gewährleistet werden kann, wird also lediglich Verschiebearbeit geleistet. In **Abbildung 16** ist bereits ein Hinweis darauf zu erkennen, dass diese zusätzlichen Effekte relativ stark ausfallen. Sie werden im Kapitel V. B. 2 (Ergebnisse) dargestellt sowie in Kapitel VI. eingehend diskutiert.

Die genannten Effekte drücken sich als imaginärer Anteil der Impedanz, der Reaktanz, aus. Wird auch diese wieder auf die aktive Membranfläche bezogen, ergibt sich die Flächenreaktanz (in  $\Omega \text{ cm}^2$ ) der gesamten Zelle. Durch die dauerhafte und intensive Durchströmung der Vliese mit Elektrolyt treten die genannten Effekte nicht ausschließlich auf, sondern es bleibt stets eine gewisse Leitfähigkeit gewährleistet. Sie ergibt sich als ein Teilstrom über die Widerstände  $R_2$  und  $R_3$ .

Die Messung erfolgt an vier Messpunkten. Das Strom-Signal wird über die beiden Stromsammler aufgegeben. Hierüber wird also die gesamte Zelle elektrisch angeregt. Weiterhin befinden sich zwei Messsonden direkt an der Membran auf jeder Halbzellenseite. Die Messsonden bestehen aus einlaminieren Kohlefaserbündeln und ihre offenen Spitzen liegen direkt auf der Membranoberfläche auf. Auf diese Weise dienen sie der Erfassung des Spannungsabfalls und des sich entsprechend ergebenden Signals entlang der Membran.

Die gesamte Messung erfolgt in einer Sequenz von Gleichströmen, die mit einem Wechselstrom mit verschiedenen Frequenzen überlagert werden. Der Frequenzbereich des Wechselstroms umfasst den Bereich von 1 Hz bis 100 kHz, bei dem pro Dekade 5 Messwerte aufgezeichnet werden. Die Amplitude der überlagerten Schwingung beträgt etwa  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ . Der Gleichstromanteil wird in fünf Schritten zu  $0 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-20 \text{ mA cm}^{-2}$  und wieder  $0 \text{ mA cm}^{-2}$  variiert. Bei jeder dieser Gleichströme werden 10 Messungen über den gesamten Frequenzbereich durchgeführt, da es nach jeder Änderung des Gleichstromanteils zu einem gewissen Abkling- bzw. Einlaufeffekt kommt. Weiterhin führt eine kurze Strombelastung vor der eigentlichen Messung zu einer Reinigung der Poren- und Elektrodenoberfläche von potentiellen Oxidationsprodukten. Zur Auswertung und somit zur Bestimmung des Flächenwiderstandes der Membran kommt deshalb in der Regel nur die zehnte Messung aus der dritten Gleichstromphase (Leerlauf). Für die Versuche zur Ermittlung des Flächenwiderstandes wird ein REFERENCE 3000™ Potentiostat der Firma GAMRY INSTRUMENTS verwendet sowie folgende Parameter festgelegt:

- ▶ Förderrate des Elektrolyten (je Halbzelle):  $25 \text{ mL min}^{-1}$
- ▶ Ladungszustand (SoC) des Elektrolyten: rd. 50 %
- ▶ Volumen des Elektrolyten (je Halbzelle): 50 mL
- ▶ 2-Tank-Anordnung

Der Ladungszustand des Elektrolyten wurde im mittleren Bereich gewählt, um sowohl eine Auf- wie auch eine Entladung durch den Gleichstromanteil zu ermöglichen, während größere Spannungsschwankungen, wie sie in den Grenzbereichen um 0 % und 100 % auftreten, vermieden werden.

### 3. Selbstentladungsverhalten

Ein sehr wichtiger Faktor für den dauerhaften Betrieb von VFB ist die Ladungserhaltung im Leerlauf. Um auf die gespeicherten Energiemengen der Batterie stets zugreifen zu können, ist es notwendig, diese dauerhaft mit Elektrolyt aus den Speichertanks zu versorgen. Kommt es jedoch zu einem starken Durchtritt von Vanadiumionen der einen Halbzelle in die andere, so erfolgt zwischen den durchgetretenen und den in ihrer Halbzelle verbliebenen Ionen ein Ladungsaustausch, der zu einer Entladung der Batterie führt. Da die unterschiedlich geladenen Ionen verschiedene hydraulische Durchmesser aufweisen und aufgrund ihrer unterschiedlich starken Ladungsdichte verschiedentlich mit der Oberfläche der Membranen interagieren, kommt es zu einer Netto-Wanderung von einer in die andere Halbzelle. Diese ist nicht nur auf die verschiedenen Vanadium-Spezies beschränkt, da diese mitsamt ihrer Hydrathülle wandern. Somit kommt es weiterhin zu einer Verschiebung von Wassermolekülen, die sich je nach Intensität in einer Volumen- und folglich auch einer Konzentrationsänderung ausdrücken kann. Da die verwendeten Elektrolytmengen mit lediglich 50 mL je Halbzelle relativ gering sind, ist es recht schwer, diese volumetrisch zu erfassen. Auch eine regelmäßige und engmaschige Probenentnahme aus dem Elektrolyten zur Bestimmung der Konzentration und des Ladungszustandes würde einen starken Eingriff in das System bedeuten. Die dauerhafte Messung der Zellspannung im Leerlauf ab einem bestimmten Ladungszustand ermöglicht jedoch qualitative Aussagen über die Durchlässigkeit der verschiedenen Membranen bezüglich der Vanadiumionen im Vergleich untereinander und insbesondere bezüglich des Referenzmaterials Nafion™ 117. Betrachtet wird hierbei der Abfall der Leerlaufspannung über die Versuchsdauer von 7 Tagen (168 h). Als Vergleichsgröße wird dabei der mittlere Spannungsabfall pro Tag  $\Delta_d V$  (in mV d<sup>-1</sup>) eingeführt.

Für die Versuche zur Ermittlung des Selbstentladungsverhaltens werden folgende Parameter festgelegt:

- ▶ Förderrate des Elektrolyten (je Halbzelle): 25 mL min<sup>-1</sup>
- ▶ Ladungszustand (SoC) des Elektrolyten: rd. 100 % (rd. 50 % in Vorversuchen)
- ▶ Volumen des Elektrolyten (je Halbzelle): 50 mL
- ▶ 2-Tank-Anordnung

### 4. Lade-/Entlade-Zyklen

Das zentrale Anliegen beim Betrieb einer wiederaufladbaren Batterie ist es, möglichst viel der eingespeicherten Energie beim Ausspeichern zurückzugewinnen. Dabei sollen möglichst viele Zyklen mit möglichst gleichbleibender Speicherkapazität durchlaufen werden können. Aussagen zu diesen Qualitätsmerkmalen einer Batterie lassen sich durch standardisierte Zyklen finden und insbesondere anhand von Wirkungsgraden sinnvoll miteinander vergleichen. Wie bereits beschrieben, können VFB quasi vollständig aufgeladen und auch wieder vollständig entladen werden. Da der Elektrolyt in der Regel entweder frisch oder nach einer Wiedervermischung in die Vorrattanks gegeben wird, liegt dieser zunächst in einem mittleren Ionen-Ladungszustand von V<sup>3.5+</sup> vor, was einem SoC von ~ 50 % entspricht. Um den Ladungszustand von 0 % zu erreichen, muss also zunächst Energie aufgewendet werden. Als ein SoC von 0 % ist der Zustand definiert, wenn an der negativen Halbzelle nur V<sup>3+</sup> und an der positiven Halbzelle nur VO<sup>2+</sup>-Ionen vorliegen. Es ergibt sich die niedrigste mögliche Zellspannung, ein Entladen ist nicht spontan, d.h. ohne zusätzlichen Energieaufwand möglich. Die Spannung würde deutlich einbrechen. Wird die Zelle in diesem Zustand weiter betrieben, führt dies über längere Zeit

#### IV. Experimentelle Grundlagen

zum Ursprungszustand des Elektrolyten (SoC = - 50 %) und weiter zu einer Umpolung der Batterie. Es ist eine Besonderheit der VFB, dass dies im Prinzip problemlos, jedoch eben unter Energiezufuhr, möglich ist. Ein SoC von 100 % wird hingegen erreicht, wenn nur noch  $V^{2+}$  in der negativen Halbzelle und  $VO_2^+$  in der positiven Zelle vorliegt. Geht man von einer Umpolung aus, würde die Zelle in diesem Zustand theoretisch einen SoC von - 200 % erreichen.

Um eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Zyklen zu erreichen, bleibt bei der Auswertung der erste Zyklus stets unberücksichtigt, da hier zunächst der Zustand von 0 % erreicht werden muss. Die Zyklen werden in einem Arbeitsfenster von 0.8 V bis 1.8 V betrieben. Da unterhalb von 0.8 V die Spannung auch bei niedrigen Stromstärken drastisch einbricht, ist davon auszugehen, dass der Elektrolyt vollständig entladen ist. Oberhalb von 1.8 V hingegen steigt die Spannung ebenfalls wieder auch bei niedrigen Stromstärken drastisch an und es droht die Gefahr der elektrolytischen Zersetzung des im Elektrolyten enthaltenen Wassers.

Für die Versuche zur Ermittlung des Zyklierungsverhaltens werden folgende Parameter festgelegt:

- ▶ Förderrate des Elektrolyten (je Halbzelle):  $25 \text{ mL min}^{-1}$
- ▶ Ladungszustand (SoC) des Elektrolyten: - variabel -
- ▶ Volumen des Elektrolyten (je Halbzelle): 50 mL
- ▶ 2-Tank-Anordnung

##### a) *Wirkungsgrade*

Beim Laden und Entladen des Elektrolyten wird eine elektrische Ladungsmenge in den Elektrolyten hineingebracht bzw. aus ihm extrahiert. Das Verhältnis von während des Entladens extrahierter (engl. discharge,  $Q_{Dis}$ ) zur während des Ladens eingebrachter (engl. charge,  $Q_{Ch}$ ) Ladungsmenge je Zyklus wird dabei als Coulombscher Wirkungsgrad (engl. coulomb efficiency, CE) bezeichnet und gemäß Gleichung (XVI) berechnet:

$$CE = \frac{Q_{Dis}}{Q_{Ch}} \times 100 \% \quad (\text{XVI})$$

Das Verhältnis der mittleren Spannungen, die während der Entladung ( $U_{Dis}$ ) und der Ladung ( $U_{Ch}$ ) des Elektrolyten innerhalb eines Zyklus vorherrschen, ergeben den Spannungswirkungsgrad. Dieser gibt eine Aussage darüber, wie hoch bzw. wie niedrig die Spannungen für die beiden Prozesse sein müssen, um die entsprechenden Ladungsmengen bewegen zu können. Dies hängt natürlich sehr stark vom Widerstand der Membran sowie der gesamten Zelle, aber auch vom Ladungszustand des Elektrolyten ab. Für die Berechnung des Spannungswirkungsgrades (engl. voltage efficiency, VE) wird Gleichung (XVII) herangezogen:

$$VE = \frac{U_{Dis}}{U_{Ch}} \times 100 \% \quad (\text{XVII})$$

Da sich die elektrische Energie als Multiplikation von Ladungsmenge und der dabei anliegenden Spannung ergibt ( $E = Q \cdot U$ ), kann der Energiewirkungsgrad (engl. Energy efficiency, EE) des jeweiligen Zyklus aus den beiden zuvor genannten Wirkungsgraden gemäß Gleichung (XVIII) berechnet werden:

$$EE = CE \times VE = \frac{Q_{Dis}}{Q_{Ch}} \times \frac{U_{Dis}}{U_{Ch}} \times 100 \% \quad (\text{XVIII})$$

#### IV. Experimentelle Grundlagen

Der Energiewirkungsgrad ist hierbei ein Maß für den Anteil an wieder nutzbarer elektrischer Energie, die von der eingespeicherten Energiemenge nach dem Ein- und Ausspeicherprozess wieder zur Verfügung gestellt werden kann.

##### *b) Kapazität*

Die Kapazität einer Batterie entspricht der Ladungsmenge, die in ihr eingespeichert werden kann. Dies ist im jeweiligen Zyklus die oben beschriebene  $Q_{ch}$ . Im Laufe des gesamten Lebenszyklus einer Batterie kann diese Energiemenge abnehmen. Im Bereich der VFB wird diese Kapazität vor allem durch die Crossover-Effekte verringert, die auch die Selbstentladung bedingen. Für einen Langzeitbetrieb und eine hohe Zyklenzahl ist es daher von großem Interesse, die zeitliche Entwicklung der Kapazität einer Batterie zu betrachten. Hieraus lassen sich zusätzliche Rückschlüsse über das Diffusionsverhalten der Membranen sowie deren zeitliche Stabilität ziehen.

## V. Ergebnisse

### A. Oberflächeneigenschaften der Membranen

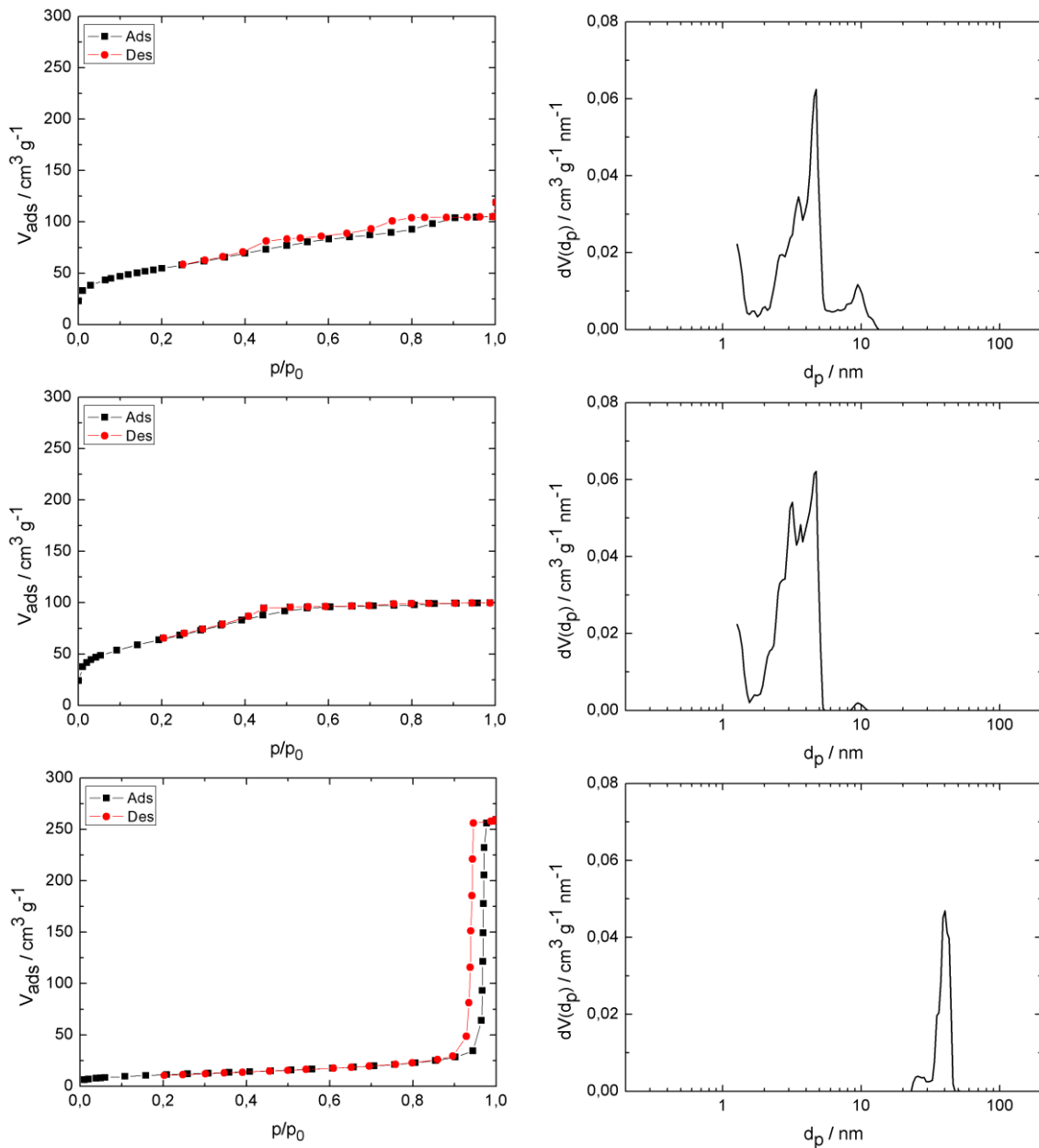
Aufgrund der hohen Bedeutung der Oberflächeneigenschaften der verwendeten Membranen für die Durchlässigkeit von Ionen, ist es erforderlich, diese eingehend zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden zunächst für die Polymermembranen, anschließend für die unveränderten und schließlich für die modifizierten Glasmembranen dargestellt. Die entsprechenden Messungen der porösen Glasmembranen wurden durch das Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig vorgenommen.

#### 1. Polymermembranen

Die prinzipiellen Eigenschaften der als Referenz verwendeten Nafion™ 117-Membran sind im Kapitel III. B. 2 bereits hinreichend erläutert. Da diese Polymermembranen ein starkes Quellverhalten in Abhängigkeit von der Anwesenheit von Wasser oder Luftfeuchtigkeit aufweisen und ihre hoch vernetzte Struktur nur einen bestimmten Einsatzbereich zulassen, sind die wesentlichen Parameter nur begrenzt mit den genannten Methoden bestimmbar. Beispielsweise bewirken die Vakuumbedingungen der Stickstoffadsorption zunächst eine Kontraktion der Membran und die tiefen Temperaturen eine Versteifung sowie starke Versprödung. Bezüglich der Oberflächeneigenschaften kann daher an dieser Stelle nur auf die Herstellerangaben verwiesen werden. Für die Leitfähigkeit ist insbesondere die Anzahl an Sulfonsäure-Gruppen ausschlaggebend. Diese ist mit einem Äquivalenzgewicht (engl. equivalence weight, EW) von  $1100 \text{ g Mol}^{-1}$  angegeben. Weiterhin wird die Leitfähigkeit von der Membrandicke beeinflusst, da die Protonen durch den gesamten Querschnitt hindurch treten müssen. Die Dicke einer in Schwefelsäure vollständig gequollenen Nafion™ 117-Membran wird mit etwa  $200 \text{ }\mu\text{m}$  angegeben [62, 88]. Die Ergebnisse der Messungen an den modifizierten porösen Glasmembranen werden im Folgenden auf diese Angaben bezogen.

#### 2. Native Glasmembranen

**Abbildung 18** zeigt die Stickstoffsorptionsisothermen sowie die aus der DFT-Methodik resultierenden Porenweitenverteilungen ausgewählter poröser Glasmembranen der verschiedenen Porensysteme mit vergleichsweise kleinen Poren (**045**), größeren Poren mit feindispersen Material (**505FD**) sowie Makroporen (**505**). Die Porenweitenverteilungen zeigen, dass die angestrebten Zielparameter hinsichtlich der Porengröße  $< 10 \text{ nm}$  beziehungsweise etwa  $50 \text{ nm}$  im Falle der Porenbildung durch das Netzwerk des porösen Glases selbst (Proben **045**, **505**) bzw.  $2 \text{ nm}$  bis  $8 \text{ nm}$  für die Porenbildung durch feindisperses  $\text{SiO}_2$  im Hohlraumsystem eines makroporösen Glases mit  $50 \text{ nm}$  Porendurchmesser (**505FD**) sehr gut realisiert werden konnten. Die weitere Auswertung der Ergebnisse der Stickstoffsorption mittels der DFT-Methodik liefert auch weitere wichtige Parameter zur Charakterisierung der Porensysteme. Dies sind die spezifische Oberfläche ( $a$ ), das spezifische Porenvolumen ( $v$ ), die sich daraus ergebende Porosität ( $\epsilon$ ) sowie der mittlere Porendurchmesser ( $d_p$ ). Für die Berechnung der Porosität wird hierbei eine Dichte des Glasnetzwerkes von  $2.2 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen. Eine Übersicht dieser ermittelten Parameter der Membranen vor und nach einer Oberflächenmodifizierung liefert zusammenfassend **Tabelle 2**. Anhand der Daten ist zu erkennen, dass die spezifische Oberfläche wie auch das spezifische Porenvolumen der nativen Membranen, stark von der Porengröße abhängen. Diejenigen Membranen mit zusätzlichen Silika-Partikeln (**503FD**, **505FD**)



**Abbildung 18:** Stickstoffsorptionsisothermen (links) und Porenweitenverteilungen (rechts) der nativen Membranen **045** (oben), **505FD** (mitte) und **505** (unten).

innerhalb des Porensystems weisen bei nahezu gleicher mittlerer Porengröße und gleichem spezifischen Porenvolumen eine deutlich größere spezifische Oberfläche im Vergleich zur thermisch unbehandelten Membran (**045**) auf. Da bei den größeren Poren der Membran **505** diese Partikel ausgewaschen wurden, ist deutlich weniger Material vorhanden, was sich in den deutlich vergrößerten Porenvolumina wie auch der höheren Porosität wiederfindet. Gleichzeitig ist hier aufgrund der anderen Porengeometrie eine deutlich niedrigere Porenoberfläche zu verzeichnen. Dieselben Effekte sind auch bei den dünneren Membranen zu beobachten.

### 3. Modifizierte Glasmembranen

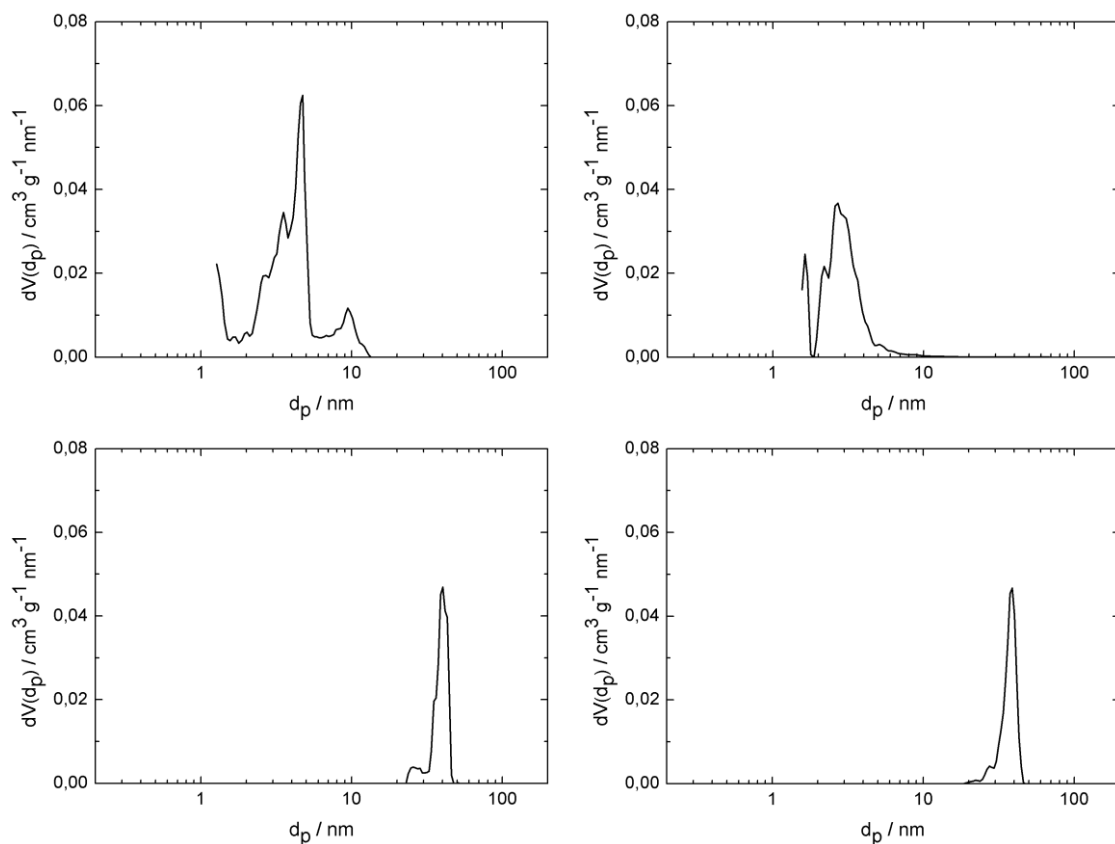
Wie **Tabelle 2** entnommen werden kann, haben die verschiedenen Modifikationen sehr unterschiedliche Auswirkungen auf die verschiedenen Porensysteme. Anhand der Daten ist zu erkennen, dass insbesondere die Modifikationen der feinporigen Membranen mit Sulfonsäuregruppen (**043S**,



**Tabelle 2:** Texturdaten ausgewählter poröser Glasmembranen.

	Spez. Oberfläche (a) / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Spez. Porenvolumen (v) / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Porosität ( $\epsilon$ ) / %	Mittl. Porendurchmesser ( $d_p$ ) / nm
<b>043</b>	184	0.14	23.5	3
<b>043S</b>	24	0.02	4.2	n.b.
<b>045</b>	196	0.16	26.0	5
<b>045S</b>	27	0.04	8.1	3
<b>045N</b>	127	0.09	16.5	3
<b>045P</b>	136	0.08	15.0	3
<b>503FD</b>	187	0.16	26.0	8
<b>503FDS</b>	145	0.14	23.5	n.b.
<b>505FD</b>	240	0.17	27.2	5
<b>505FDS</b>	164	0.17	27.2	n.b.
<b>505FDN</b>	176	0.12	20.9	3
<b>505FDP</b>	95	0.07	13.3	3
<b>503</b>	55	0.47	50.8	33
<b>505</b>	44	0.48	51.4	43
<b>505N</b>	37	0.41	47.4	41
<b>505P</b>	37	0.37	44.8	38

**045S)** zu einer drastischen Verringerung der Porenoberfläche sowie des Porenvolumens führt. Hier ist bereits mit einem vollständigen Verschluss eines großen Teils der Poren zu rechnen. Bei den anderen Modifizierungen und auch bei allen anderen Membrantypen ist dagegen nur eine geringfügige Porenverengung unter leichter Verringerung der spezifischen Oberfläche sowie des

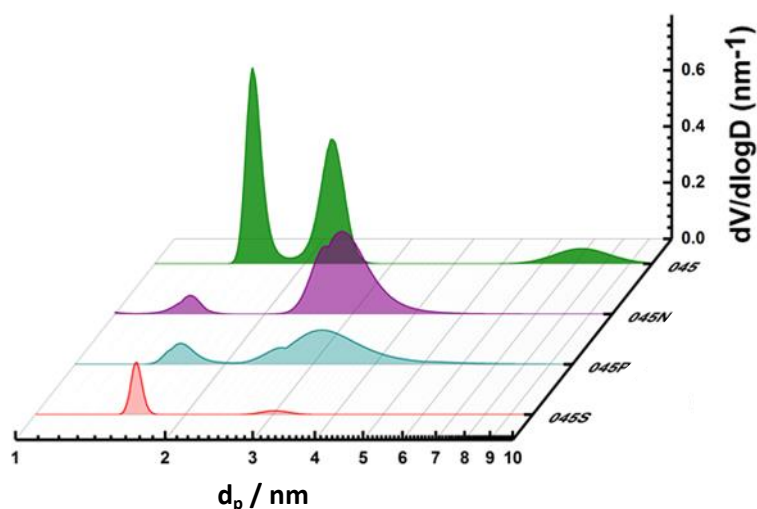


**Abbildung 19:** Porenweitenverteilungen aus Stickstoffsorptionsmessungen - links der nativen Membranen **045** (oben), **505** (unten) und rechts der mit Propylpyridiniumgruppen modifizierten Membranen **045P** (oben) und **505P** (unten).

spezifischen Porenvolumens zu beobachten. Dieses drückt sich in einer Verschiebung des Profils der Porenweitenverteilung in **Abbildung 19** hin zu kleineren Porendurchmessern (hier nach links) aus. Bei den Proben **505** und **505P** (untere Reihe) ist hier vor allem ein Verflachen der linken Schulter im Bereich der kleineren Makroporen rund um 20 nm zu erkennen. Im Vergleich der Profile der Membranen **045** und **045P** (obere Reihe) ist die Verschiebung zu den kleineren Poren sehr viel deutlicher zu erkennen.

Die gleiche Verschiebung, aber insbesondere auch die drastische Verringerung des verfügbaren Porenvolumens der Probe **045S**, ist in **Abbildung 20** aus den Messungen mittels Positronen-Lebensdauer-Spektroskopie (PLS) zu erkennen. Die Proben **045N** und **045P** zeigen eine Verringerung des verfügbaren Porenvolumens in allen Porenweitenbereichen. Insbesondere finden sich nach den Modifikationen kaum noch Poren im Mesoporen-Bereich zwischen 5 nm und 10 nm. Diese gehen anscheinend vollständig in den Bereich um 3 nm über, während die Poren aus dem Bereich zwischen 1.5 nm und 3 nm offensichtlich so weit verengt werden, dass diese entweder unterhalb von 2 nm bleiben oder gar vollständig gefüllt sind. Insgesamt zeigen die Porenweitenverteilungen aus den Messungen mit Hilfe der PLS eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten aus der Stickstoffsorptionsmessung auf.

Die verschiedenen Modifikationen führen durch die Kombination von Effekten hinsichtlich der Wechselwirkung der diffundierenden Spezies mit der inneren Oberfläche sowie der Veränderung der Porenstruktur zu einer signifikanten Änderung der Transporteigenschaften innerhalb der Membran. Diese drücken sich beispielhaft in Änderungen der Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser aus. Diese Eigenschaften wurden in Kooperation mit dem Felix-Bloch-Institut für Festkörperphysik an der Universität Leipzig (Arbeitsgruppe Prof. Dr. R. Valiullin) mittels der Pulsed-Field-Gradient-(PFG) NMR-Spektroskopie bei einer Messtemperatur von  $-5^{\circ}\text{C}$  untersucht. „Bulk“-Wasser weist unter diesen Bedingungen einen Selbstdiffusionskoeffizienten von  $9.1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  auf. Innerhalb des Mesoporensystems der nativen **045** Membranen verringert sich dieser Wert auf  $1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Nach der Modifizierung mit Propyl- *N, N, N*-Trimethyl-ammoniumgruppen (**045N**) bzw. Propylpyridiniumgruppen (**045P**) bleiben die Selbstdiffusionskoeffizienten mit Werten von  $1.1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  sowie  $2.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  nahezu konstant bzw. steigen leicht an. Dies zeigt, dass durch die Modifizierungen sowohl die Wechselwirkungen von Wasser mit den Oberflächengruppen bzw. die Porenstruktur der Membranen gegenüber dem nativen System nur unwesentlich verändert werden. Für die Modi-



**Abbildung 20:** Porenweitenverteilungen aus PLS der verschiedenen Membranmodifikationen der **045** Serie.

fizierung mit Sulfonsäuregruppen (**045S**) wurde ein überraschend hoher Wert von  $5.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und somit ein sehr deutlicher Anstieg des Selbstdiffusionskoeffizienten für Wasser gemessen. Dies lässt auf eine weitgehende Modifizierung des Porensystems schließen. Zur eindeutigen Klärung der dabei auftretenden Effekte sind jedoch weitergehende systematische Diffusionsuntersuchungen erforderlich.

An der Oberfläche vollständig hydroxylierter poröser Glasmembranen befinden sich ca. 6 Hydroxylgruppen pro Quadratnanometer ( $\text{nm}^{-2}$ ) Flächeneinheit. Für die Reaktion mit einem Molekül Silan aus der Modifizierungslösung werden in der Regel drei Oberflächenhydroxylgruppen verbraucht (vgl. Kapitel III **Abb. 9** und **10**). Die maximale Anzahl von immobilisierbaren Oberflächenspezies beträgt daher  $2 \text{ nm}^{-2}$ . Bei der Modifizierung mit Propylpyridiniumgruppen wird je Silanmolekül zwar nur jeweils eine Hydroxylgruppe zur Kopplung benötigt (vgl. Kapitel III **Abb. 11**), aufgrund der gegenseitigen räumlichen Verdrängung der Silanmoleküle ist jedoch ebenfalls nur von einer maximalen Bedeckung von  $2 \text{ nm}^{-2}$  auszugehen. Eine quantitative Ermittlung des Ausmaßes der jeweiligen Oberflächenmodifizierungen erfolgte mittels Elementar- bzw. Röntgenfluoreszenzanalyse hinsichtlich des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehaltes. Unter Nutzung der spezifischen Oberflächen wird hieraus die Anzahl der Oberflächenspezies pro  $\text{nm}^2$ -Flächeneinheit sowie das daraus resultierende Äquivalenzgewicht (EW) errechnet. Das Äquivalenzgewicht bezieht sich dabei jeweils auf die spezifische Oberfläche der unmodifizierten Membranen (vgl. **Tab. 2**). Diese Größen stellen einen optimalen Parameter zur Bewertung der Effektivität der Oberflächenfunktionalisierung sowie eine Vergleichsmöglichkeit zum Referenzmaterial der Nafion™-Membranen dar. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Tabelle 3** für alle gemessenen Proben zusammenfassend dargestellt.

Anhand der Äquivalenzgewichte ist zu erkennen, dass es zwar gelungen ist, eine erhebliche Anzahl an funktionellen Gruppen in die Membranen einzubringen, deren spezifische Dichte jedoch im Verhältnis zur Referenz ( $1100 \text{ g Mol}^{-1}$ ) etwa um den Faktor 2 bis 4 geringer ist. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass die Porosität der Membranen zu einem im Vergleich zur Referenz deutlich verringerten Leitungsquerschnitt führt. Weiterhin ist davon auszugehen, dass sich sämtliche funktionellen Gruppen nur an der Oberfläche des Porensystems und somit innerhalb dieses Leitungsquerschnittes befinden. Bezogen auf die maximale Anzahl an oberflächlichen Hydroxylgruppen zeigt sich, dass für alle Modifizierungen mit Werten zwischen  $0.7 \text{ nm}^{-2}$  und  $1.7 \text{ nm}^{-2}$  Bedeckungsgrade zwischen 35 und

**Tabelle 3:** Individuelle flächennormierte Anzahl der Oberflächenspezies mit Kationen- und Anionen-Austauscherfunktion für ausgewählte Membranen mit 500  $\mu\text{m}$  Dicke.

Membran-modifikation	Oberflächenspezies	Spez. Anzahl / $\text{nm}^2$	Äquivalenzgewicht (EW) / $\text{g Mol}^{-1}$	Faktor
<b>043S</b>	Sulfonsäure-Gruppen	0.9	3637	3.31
<b>045S</b>	Sulfonsäure-Gruppen	1.1	2793	2.54
<b>045N</b>	Propyl- <i>N, N, N</i> -Trimethylammoniumgruppen	0.8	3841	3.49
<b>045P</b>	Propylpyridiniumgruppen	1.3	2363	2.15
<b>503FDS</b>	Sulfonsäure-Gruppen	0.7	4601	4.18
<b>505FDS</b>	Sulfonsäure-Gruppen	1.0	2509	2.28
<b>505FDN</b>	Propyl- <i>N, N, N</i> -Trimethylammoniumgruppen	1.4	1792	1.63
<b>505FDP</b>	Propylpyridiniumgruppen	0.7	3585	3.26
<b>505N</b>	Propyl- <i>N, N, N</i> -Trimethylammoniumgruppen	1.7	8051	7.32
<b>505P</b>	Propylpyridiniumgruppen	1.1	12442	11.31

83 Prozent erreicht werden. Daher liegt der Schluss nahe, dass diese Gruppen innerhalb des Porenraumes bzw. an der Porenoberfläche sehr dicht beieinander liegen. Es ist somit von einer effektiven Modifizierung der inneren Oberflächen der porösen Glasmembranen mit den verschiedenen Spezies mit Kationen- bzw. Anionenaustauscherfunktion auszugehen.

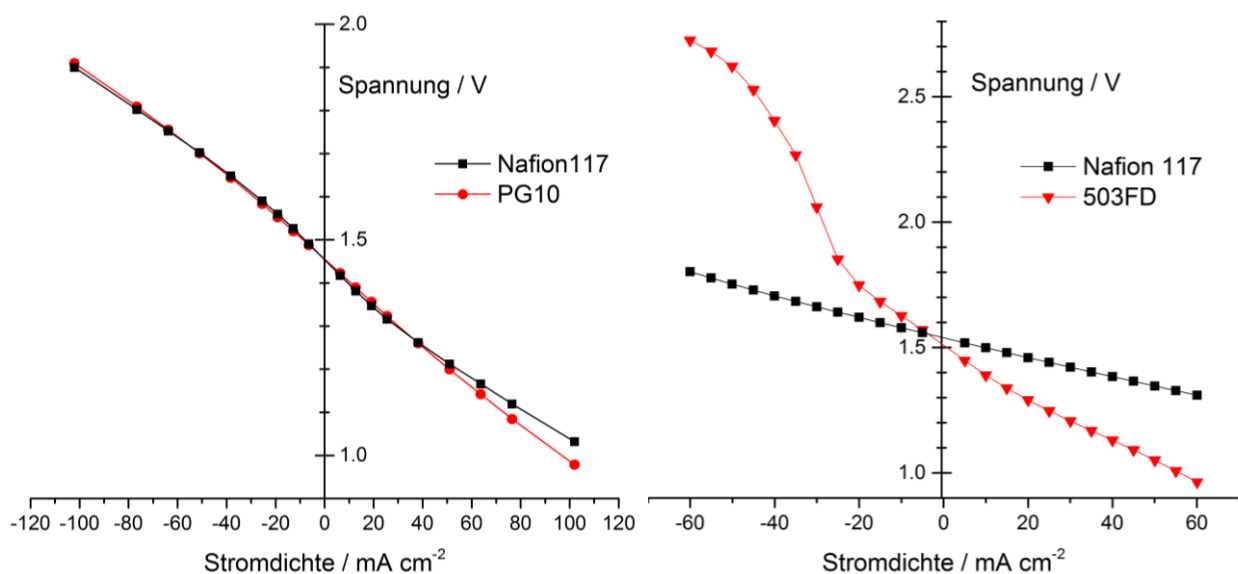
## B. Elektrochemische Eigenschaften der Membranen

Da sich diese Arbeit vor allem dem Einsatz der porösen Glasmembranen in der VFB widmet, werden nun die Ergebnisse der verschiedenen Messungen dargestellt.

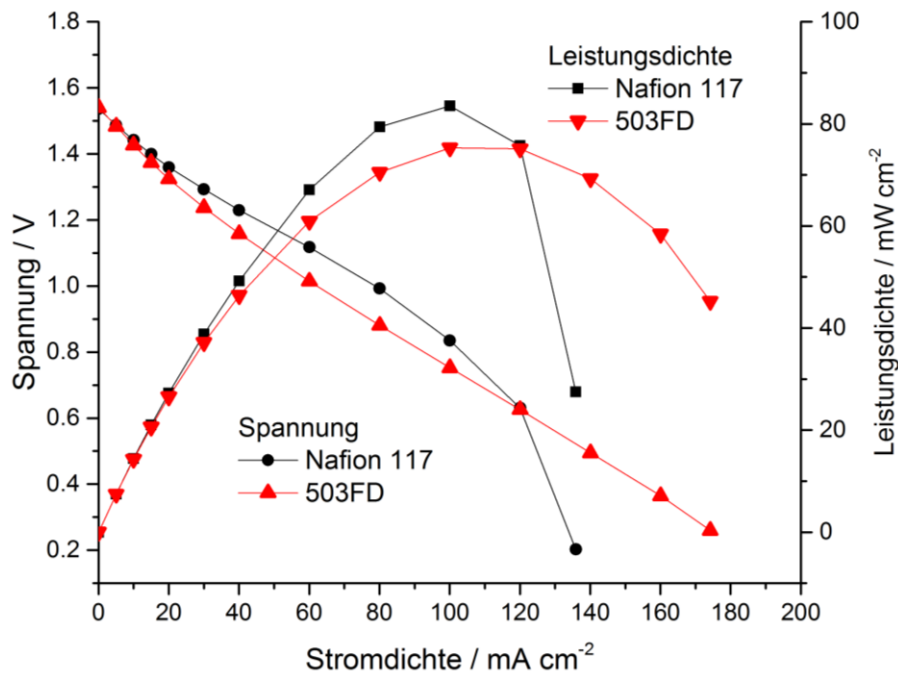
### 1. Elektrische Kennlinien

In Vorversuchen ergeben sich erste Aussagen zur prinzipiellen Tauglichkeit der porösen Glasmembranen als Medium zur Ionenleitung. Für erste Anhaltswerte wird der Elektrolyt auf einen SoC von etwa 90 % eingestellt und eine dynamische Methode zur Erstellung der Polarisationskurve verwendet. Hierbei wird zwischen Lade- und Entladeströmen (negative bzw. positive Stromrichtung) verschiedener Stromdichte gewechselt. Die Wechsel werden nach jeweils 30 s in der Art durchgeführt, dass zunächst der jeweilige Entladestrom für die genannte Dauer eingestellt wird und anschließend der Strom in gleicher Höhe in seiner Richtung umgekehrt wird. Hiernach wird wieder der nächsthöhere Entladestrom für 30 s eingestellt und so weiter. Dies hat den Vorteil, dass der Elektrolyt stets in gleichem Maße wieder aufgeladen wird, wie er zuvor entladen wurde, sodass der SoC trotz des hierbei verwendeten 2-Tank-Setups nahezu konstant bleibt.

Eine erste Messung anhand einer Membran mit 500  $\mu\text{m}$  Dicke und 10 nm mittlerem Porendurchmesser (**PG10**) zeigt im linken Diagramm in **Abbildung 21** einen nahezu gleichen Verlauf der Polarisationskurve, wie bei Nafion™ 117, mit einem geringfügig höheren Widerstand der Glasmembran im Entladebereich (= Bereich positiver Stromdichten). Ein Vergleich mit einer Membran der Serie **503FD** führt jedoch im rechten Diagramm in **Abbildung 21** zu einem deutlich steileren Verlauf der Kurve, was auf einen deutlich höheren Membranwiderstand schließen lässt. Zugleich steigt die Spannung schon bei relativ niedrigen Ladestromdichten (= Bereich negativer



**Abbildung 21:** Polarisationskurven bei einem SoC von 90 % aus Vorversuchen an einer Membran mit Porendurchmesser von 10 nm (**PG10**, links) und einer **503FD**-Membran (rechts) sowie der Referenz Nafion™ 117.



**Abbildung 22:** Polarisationskurven und daraus resultierende Leistungsdichten aus Vorversuchen bei einem SoC von 100 % einer **503FD**-Membran im Vergleich mit Nafion™ 117.

Stromdichten) von etwa  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  über den zulässigen Bereich von 2 V an. Bei allen drei Membranen stellt sich auch bei Belastungen von bis zu  $80 \text{ mA cm}^{-2}$  noch eine Spannung oberhalb von 1 V ein, so dass die prinzipielle Eignung der Membranen sowie des Zellaufbaus bewiesen ist. Weiterhin zeichnet sich schon in diesen Untersuchungen ab, dass die mit ca. 10 nm vergleichsweise höheren Porendurchmesser der **PG10**-Membran einen besseren Ionendurchgang bewirken als bei der **503FD** mit 8 nm Poren und Silika-Partikeln.

Ein weiterer Versuch mit dem etwas aufwändigeren 4-Tank-Setup bei einem SoC von 100 % wird über das gesamte vom CTS Battery Test System erreichbare Spektrum an Stromdichten durchgeführt, wobei fast vollständige Stromdichte-Spannungs-Kennlinien aufgenommen und hieraus die entsprechenden Leistungsdichte-Spannungs-Kennlinien ermittelt werden (Spannungen unterhalb von 0.2 V können mit den verwendeten Geräten nur schwer realisiert werden, vgl. Kapitel IV. C. 1). Diese sind in **Abbildung 22** dargestellt. Für die bereits beschriebene Membran **503FD** zeigt sich bis zur maximalen Stromdichte von  $174 \text{ mA cm}^{-2}$  ein nahezu linearer Verlauf, während die Nafion™ 117-Membran bereits ab etwa  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  einen starken Spannungsabfall aufweist. Bis zu diesem Punkt verläuft ihre Polarisationskurve jedoch konsequent unterhalb derer der Nafion™-Membran. Es ergeben sich für die jeweiligen Leistungsmaxima die Eckwerte für die **503FD**-Membran von  $75.3 \text{ mW cm}^{-2}$  bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  und einer Spannung von 753 mV sowie von  $83.5 \text{ mW cm}^{-2}$  bei derselben Stromdichte von  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , jedoch bei einer Spannung von 835 mV für Nafion™ 117. Somit erweist sich diese unmodifizierte Glasmembran bereits in diesem Vorversuch als annähernd kompetitiv im Vergleich mit der Referenz.

An dieser Stelle zeichnet sich ab, dass größere mittlere Porendurchmesser (oberhalb von 10 nm) sich positiv im Sinne der maximalen von der Membran erreichten Leistung auswirken. In weiteren Vorversuchen stellen sich die Wirkungsgrade während der Zyklisierungsversuche (vgl. Kapitel V. B. 4) anhand dieser Membranen jedoch als deutlich niedriger heraus als bei feinporigen Membranen. Daher kommen in den Serienversuchen nur noch Membranen der Reihen **043/045** und **503FD/505FD**

**Tabelle 4:** Übersicht der MPPs aus den Polarisationskurven aller ausgewählten Membranmodifikationen sowie deren Verhältnis zur Referenz.

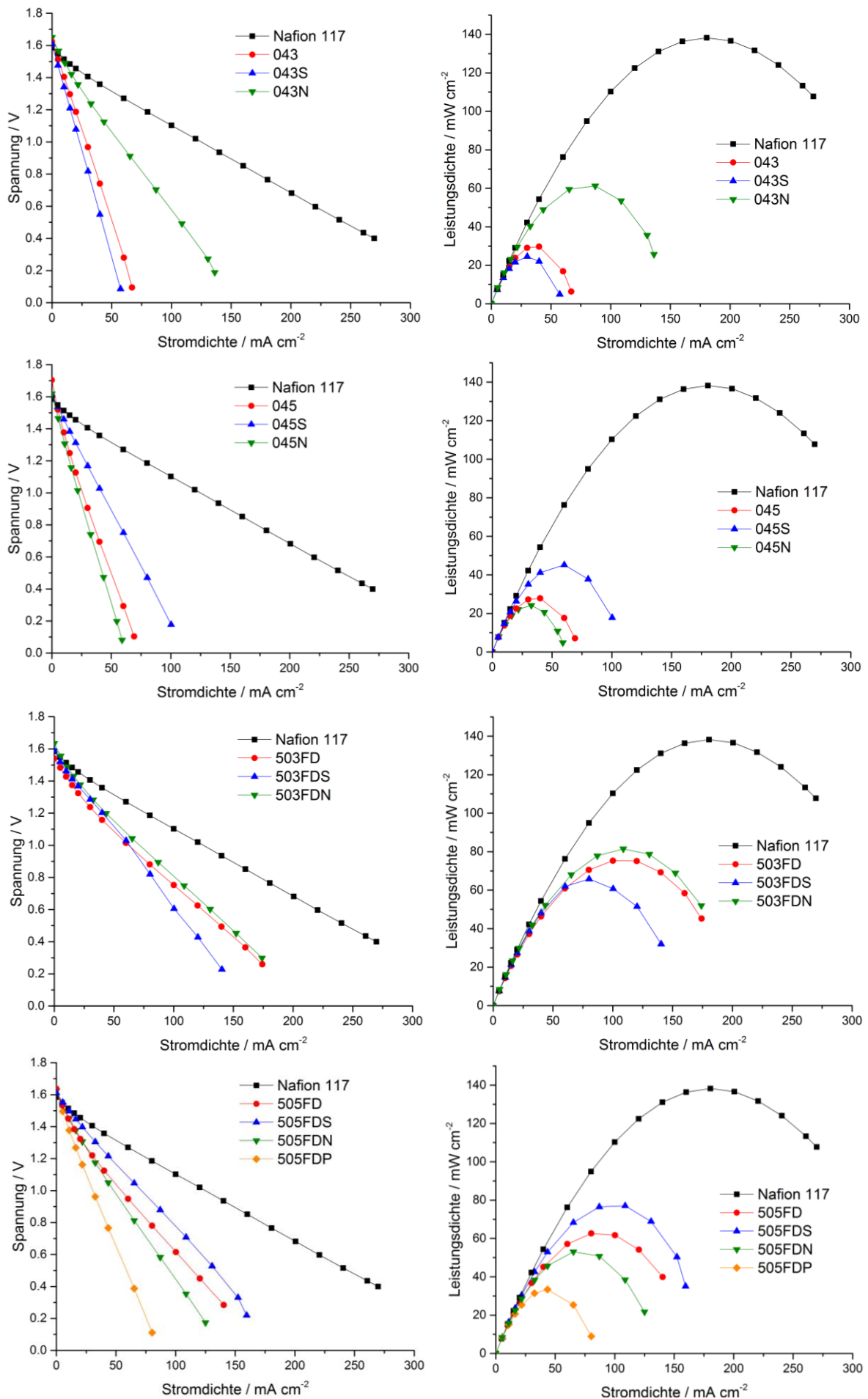
Membran-modifikation	Stromdichte / mA cm <sup>-2</sup>	Spannung / mV	Max. Leistungsdichte / mW cm <sup>-2</sup>	Faktor / %
<b>Nafion™ 117</b>	180.5	766	138.3	100
<b>043</b>	40.1	742	39.7	21.5
<b>043S</b>	30.1	817	24.6	17.8
<b>043N</b>	87.0	703	61.2	44.2
<b>045</b>	40.1	694	27.8	20.1
<b>045S</b>	60.2	751	45.2	32.7
<b>045N</b>	32.6	741	24.2	17.5
<b>503FD</b>	100.1	752	75.3	54.4
<b>503FDS</b>	80.2	820	65.8	47.6
<b>503FDN</b>	108.8	749	81.5	58.9
<b>505FD</b>	80.2	780	62.6	45.2
<b>505FDS</b>	108.8	708	77.0	55.7
<b>505FDN</b>	65.3	813	53.1	38.4
<b>505FDP</b>	43.5	767	33.4	24.1

zum Einsatz. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in **Abbildung 23** dargestellt. In der linken Spalte sind dabei die U-j-Kennlinien, in der rechten die sich daraus ableitenden p-j-Kennlinien der verschiedenen Membranmodifikationen dargestellt. **Tabelle 4** gibt eine Übersicht über die jeweilig maximal erreichte flächenspezifische Leistung (Leistungsdichte) im MPP sowie bei welcher Stromdichte und Spannung diese erreicht werden und in welchem Verhältnis dies zur Referenz steht (vgl. Kap. IV. C. 1).

Die unmodifizierten Membranen weisen recht unterschiedliche Leistungsniveaus auf. Die beiden Membranen mit ursprünglichem kleinem Porensystem **043** und **045** erreichen lediglich eine geringe maximale Leistungsdichte von 39.7 mW cm<sup>-2</sup> und 27.8 mW cm<sup>-2</sup>. Hier scheint die Membrandicke aufgrund des längeren Diffusionsweges der Ionen einen entscheidenden negativen Einfluss auszuüben. Dieser findet sich ebenso, wenn auch nicht im selben Maße, bei den Membranen mit dispersen Silika-Ablagerungen **503FD** und **505FD** mit einer Verringerung von 75.3 mW cm<sup>-2</sup> auf 62.6 mW cm<sup>-2</sup> wieder. Die Reduktion erfolgt dabei jedoch nicht im gleichen Maße wie sich die Dicke verändert, da die Dicke von 300 µm auf 500 µm um 67 % erhöht wird, während sich das Leistungsmaximum jedoch nur um 30 % bzw. 17 % verringert.

Bei der Betrachtung von **Tabelle 4** ist direkt auffällig, dass die verschiedenen Modifikationen bei den jeweiligen Membranen zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führen. Die Modifizierung mit Sulfonsäuregruppen (**S**) führt bei den dünneren Membranen **043S** und **403FDS** zu einer Verringerung von etwa 13 % bis 38 %, während sie bei den größeren Membrandicken **045S** und **505FDS** zu einer deutlichen Erhöhung der maximalen Leistungsdichte um 23 % bis 63 % führt.

Bei der Modifikation mit Trimethylammoniumchloridgruppen zeigt sich ein ähnliches Bild, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Die dünneren Membranen **043N** und **503FDN** weisen eine um 54 % bzw. 8 % erhöhte maximale Leistungsdichte auf, während diese bei beiden dickeren Membranen **045N** und **505FDN** um 13 % bzw. 15 % verringert ist.



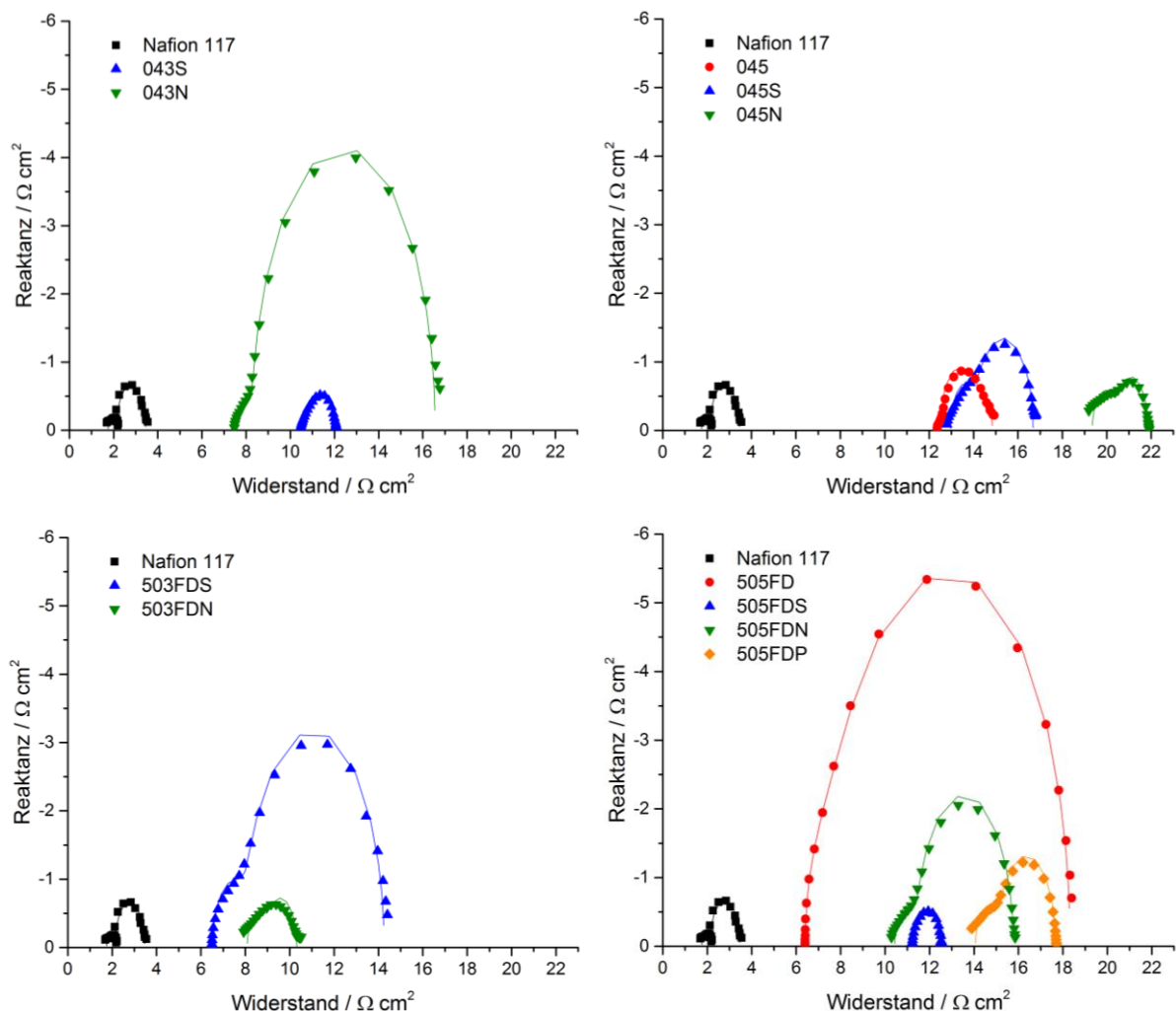
**Abbildung 23:** Polarisationskurven und daraus resultierende Leistungsdichten aus Serienversuchen bei einem SoC von 100 % aller untersuchten Membranen im Vergleich mit Nafion™ 117.

Bei den Membranen mit den Propylpyridinium-Modifikationen stellt sich keine nennenswerte Leitfähigkeit ein, so dass es bereits bei sehr geringen Strömen zu einem drastischen Spannungsabfall kommt und somit keine nennenswerte messbare Leistung abgegeben werden kann. Lediglich die Membran **505FDP** zeigt hier überhaupt einen Wert für die maximale Leistungsdichte, welcher um 47 % gegenüber der nativen Membran reduziert ist.

Alle Membranen zeigen somit eine deutlich geringere Leistungsfähigkeit als die Referenzmembran aus Nafion™ 117. Die Spannungswerte der jeweiligen MPPs liegen alle etwa im Bereich zwischen 700 mV und 800 mV. Somit ist ein Betrieb im Bereich oberhalb von 1 V bei allen Membranen sicher möglich. Mit  $81.5 \text{ mW cm}^{-2}$  bei 749 mV und  $108.8 \text{ mA cm}^{-2}$  erreicht dabei die Membran **503FDN** den Spitzenwert, welcher etwa 59 % des Wertes von Nafion™ 117 bei  $138.3 \text{ mW cm}^{-2}$  bei nahezu derselben Spannung von 766 mV und einer Stromdichte von  $180.5 \text{ mA cm}^{-2}$  entspricht.

## 2. Membranwiderstand

Wie in **Abbildung 24** zu erkennen ist, ergeben sich bei den verschiedenen Membranen sehr unterschiedliche Impedanzspektren. Neben unterschiedlich hohen realen Flächenwiderständen (F) sind insbesondere die sehr unterschiedlichen Reaktanzen auffällig. Sie liegen in der Regel im selben Bereich wie bei der Referenz Nafion™ 117, also bei maximal  $-1 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ . Bei den Membranen **043N**,



**Abbildung 24:** Elektrochemische Impedanzspektren aus Serienversuchen bei einem SoC von 50 % aller untersuchten Membranen im Vergleich mit Nafion™ 117.



**Tabelle 5:** Übersicht der Flächenwiderstände der verschiedenen Membranmodifikationen sowie deren Verhältnis zur Referenz.

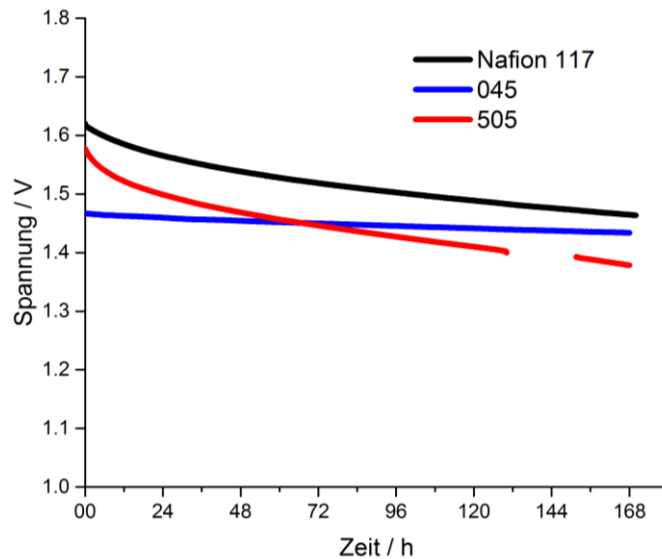
Membran-modifikation	Flächenwiderstand F / $\Omega \text{ cm}^2$	Faktor /	Norm. Flächenwiderstand $F_N$ / $\Omega \text{ cm}^2$	Faktor /
<b>Nafion™ 117</b>	1.76	1.00	1.76	1.00
<b>043S</b>	10.51	5.97	7.01	3.98
<b>043N</b>	7.55	4.29	5.03	2.86
<b>045</b>	12.49	7.10	5.00	2.84
<b>045S</b>	12.97	7.37	5.19	2.95
<b>045N</b>	19.35	10.99	7.74	4.40
<b>503FDS</b>	6.51	3.70	4.34	2.47
<b>503FDN</b>	8.09	4.60	5.39	3.06
<b>505FD</b>	6.40	3.64	2.56	1.45
<b>505FDS</b>	11.22	6.38	4.49	2.55
<b>505FDN</b>	10.44	5.93	4.18	2.37
<b>505FDP</b>	14.07	7.99	5.63	3.20

**503FDS**, **505FD** sowie **505FDN** ergeben sich jedoch deutlich höhere Werte, was auf zusätzliche kapazitive Effekte schließen lässt. Diese ergeben sich beispielsweise aus unvollständigen Ionenbewegungspfaden, also beispielsweise verschlossenen Poren oder durch oszillierende Ionenbewegungen an Doppelschichten, die sich innerhalb der Poren ausbilden.

Für die Bestimmung des jeweiligen Membranwiderstandes im für Batterien üblichen Gleichstrombetrieb sind diese Effekte jedoch zu vernachlässigen. Somit sind lediglich die rein realen Flächenwiderstände der Membranen ausschlaggebend (vgl. Kap. IV. C. 2). Die Flächenwiderstände der verschiedenen Membranen und das jeweilige Verhältnis zum Referenzmaterial Nafion™ 117 sind in **Tabelle 5** zusammengefasst. Für diese Messungen stehen leider keine unmodifizierten **043-** und **503FD-** Membranen zur Verfügung. Die Widerstände der Membranen mit Propylpyridiniumgruppen sind, abgesehen von der **505FDP**-Membran, hingegen so hoch, dass sie mit den vorhandenen Geräten nicht gemessen werden können.

Sämtliche gemessenen Widerstandswerte der porösen Glasmembranen liegen deutlich höher als der Wert der Referenz. Dies erklärt zunächst prinzipiell deren deutlich niedrigere maximale Leistungsdichten aus dem vorangegangenen Kapitel. Eine direkte Relation lässt sich jedoch anhand der vorliegenden Daten nicht ableiten.

Da die Membrandicke einen sehr starken Einfluss auf den Widerstand der Membranen hat und die Membranen in dieser Hinsicht sehr unterschiedliche Dimensionen aufweisen, erfolgt eine Normierung unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Widerstand und Membrandicke. Referenziert wird auf die typische Dicke einer Nafion™ 117-Membran. Im Fall einer Membran mit 300  $\mu\text{m}$  erfolgt also die Normierung um den Faktor ( $200 \mu\text{m} / 300 \mu\text{m} =$ )  $2/3$ . Im Falle einer 500  $\mu\text{m}$ -Membran dementsprechend um den Faktor  $2/5$ . Die auf diese Weise normierten Flächenwiderstände  $F_N$  der porösen Glasmembranen liegen etwa um den Faktor 2 bis 4 höher als die der Referenz. Da mit der Membrandicke, dem Porendurchmesser, der Beladung mit Oberflächengruppen sowie der Porosität mehrere Faktoren in den Flächenwiderstand hinein spielen ist ein direkter Zusammenhang zu einzelnen dieser Größen anhand des relativ kleinen Stichprobenumfangs nicht feststellbar.



**Abbildung 25:** Selbstentladungscharakteristiken ab einem SoC von etwa 100 % der in Vorversuchen untersuchten Membranen **045** und **505** im Vergleich mit Nafion™ 117.

### 3. Selbstentladungscharakteristik

Erste Anhaltswerte über die Intensität der Selbstentladung aufgrund der Ionenwanderung durch die Membran ergeben sich bereits in den Vorversuchen. Angesichts der in Kapitel IV. B. beschriebenen Schwierigkeiten mit dem Zelldesign und der daraus resultierenden Dauerhaftigkeit der Membranen, kommen zunächst nur unmodifizierte Membranen zum Einsatz. Mit diesen eher prinzipiellen Untersuchungen soll zunächst gezeigt werden, ob sich anhand der unterschiedlichen Porensysteme, wie sie hier untersucht werden, überhaupt nennenswerte Unterschiede in der Selbstentladungscharakteristik ergeben. Daher werden in den Vorversuchen jeweils eine Membran mit besonders kleinem und besonders großem mittleren Porendurchmesser sowie der widerstandsfähigsten Membrangeometrie (größte Membrandicke) und weiterhin des Referenzmaterials verwendet, da deren Herstellungsaufwand vergleichsweise gering ist. Die Ergebnisse dieser Vorversuche sind in **Abbildung 25** dargestellt.

Ausgehend von jeweils demselben Ladungszustand von etwa 100 %, deuten die unterschiedlichen Startwerte bereits auf unterschiedlich starke ohmsche Verluste innerhalb der gesamten Zelle (Innenwiderstand) hin. Da innerhalb des Aufbaus lediglich die Membranen ausgetauscht werden, liefern diese Messungen weitere qualitative Aussagen über den Membranwiderstand. In der untersuchten Anordnung ergibt sich, dass Nafion™ 117 den kleinsten, eine poröse Glasmembran mit großen Poren (**505**) einen mittleren und eine Glasmembran mit feinen Poren (**045**) den größten Membranwiderstand aufweist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den voran gegangenen Untersuchungen.

Der jeweilige (negative) Anstieg deutet auf die Geschwindigkeit des Ionenaustausches und somit der Selbstentladung hin. Anhand der Messung des zeitlichen Spannungsverlaufs von Nafion™ 117 soll die neu eingeführte Auswertungsmethode kurz erläutert werden. Die Messung wird zunächst über einen Gesamtzeitraum von 170 h durchgeführt. Um eventuelle Einlaufeffekte auszuschließen, fließen in die Auswertung erst die Werte ab Beginn der zweiten Stunde ein. Es wird somit die Spannungsdifferenz der letzten 168 h (= 7 d) der Gesamtmessung ausgewertet. Im genannten Fall ergibt sich die Differenz zu 1.60989 V - 1.46374 V = 146.15 mV. Da der Spannungsabfall bereits nach wenigen Stunden nahezu

linear verläuft, wird dieser für allgemeine Auswertungen auf den täglichen Spannungsabfall  $\Delta U_d$  normiert. Es ergibt sich für Nafion™ 117 in der Vorversuchsanordnung ein Wert von  $20.88 \text{ mV d}^{-1}$ . Für die Membran **505** ergibt sich insgesamt ein Spannungsabfall von  $198.51 \text{ mV}$ , mithin  $28.36 \text{ mV d}^{-1}$  als Tagesdurchschnittswert sowie für **045** Werte von  $32.96 \text{ mV}$  bzw.  $4.71 \text{ mV d}^{-1}$ .

Mit der oben beschriebenen Methode lassen sich also sehr deutliche Unterschiede in der Selbstentladungscharakteristik bei den verschiedenen Membranmodifikationen nachweisen. Mithin kann der durchschnittliche tägliche Spannungsabfall  $\Delta U_d$  als Vergleichsgröße dienen und somit als qualitatives Bewertungskriterium des Ionencrossovers herangezogen werden.

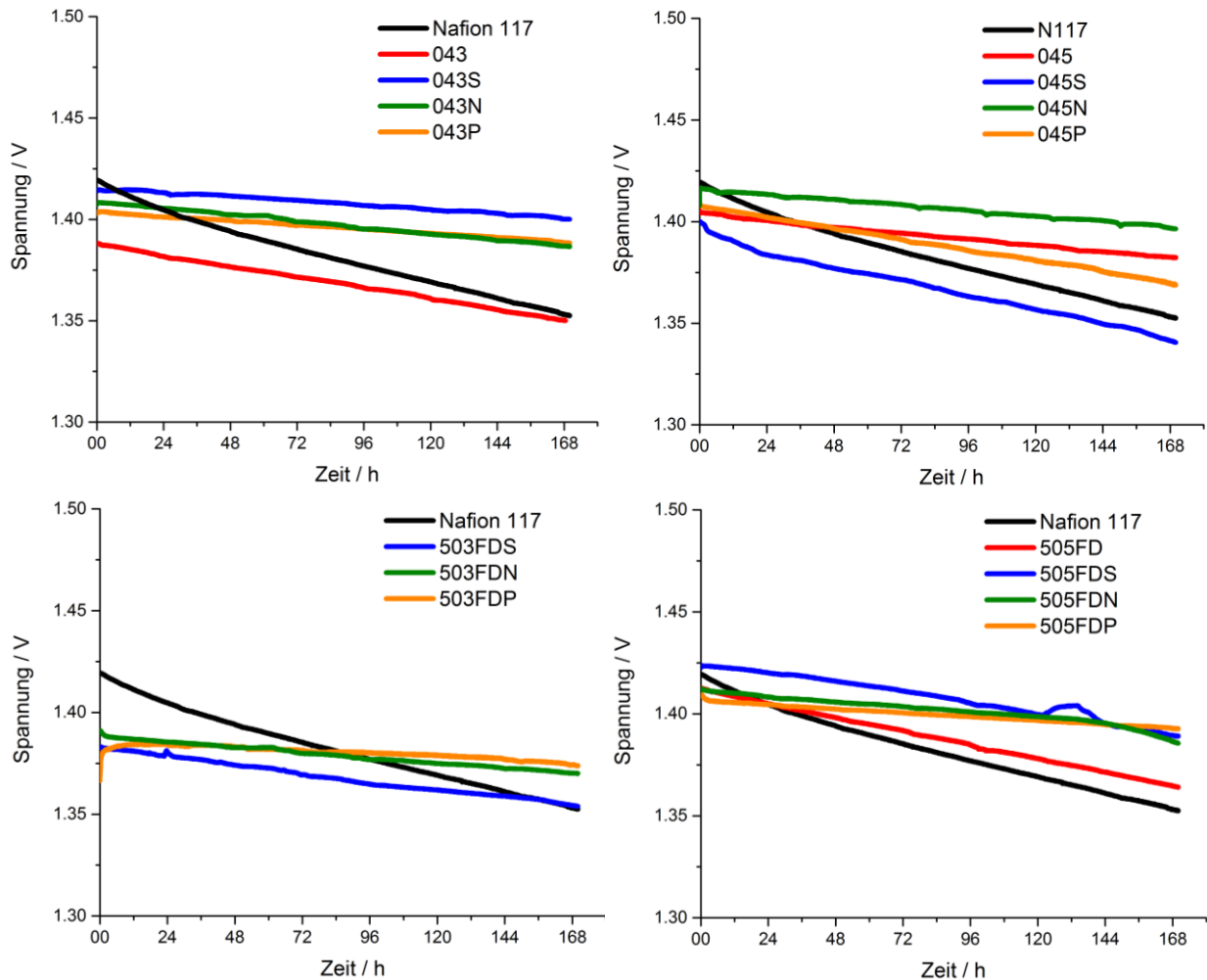
**Abbildung 26** zeigt die verschiedenen zeitlichen Spannungsverläufe, wie sie sich bei den Untersuchungen zur Selbstentladung darstellen. Wie bereits aus den Voruntersuchungen erwartet, verlaufen sämtliche Spannungskurven deutlich flacher als die der Nafion™ 117-Membran. Dies ist im Wesentlichen der geringen Porosität sowie der relativ großen Membrandicke geschuldet, die zu einer deutlichen Reduzierung des Ionencrossover führen. Auffällig sind kleine Spannungsspitzen bei den Messungen zu den Membranen **045N**, **503FDS** sowie eine deutliche Erhöhung über einen längeren Zeitraum bei der Membran **505FDS**. Diese lassen sich auf vorübergehende und relativ geringe Schwankungen in der Raumtemperatur zurückführen. Sobald die Temperatur wieder auf den ursprünglichen Wert zurückkehrt, stellt sich auch wieder nahezu dieselbe Spannung ein. Da die Temperaturänderungen nur um wenige K erfolgten, ist davon auszugehen, dass die Ionenbeweglichkeit durch die Membranen hindurch nur in vernachlässigbarem Maße hiervon beeinflusst wird.

In **Tabelle 6** sind die zeitlichen Spannungsverläufe als durchschnittliche tägliche Spannungsabfälle ausgewertet und einander gegenübergestellt. Die native dünne Membran ohne Silika-Partikel **043** weist eine relativ große Spannungsabsenkung auf. Da das Porensystem der Membran **045** nahezu identisch ist, kann der deutlich geringere Spannungsverlust hier vor allem dem größeren Ionenwanderungswiderstand durch die höhere Membrandicke zugeordnet werden. Leider liegen keine Messwerte für die **503FD**-Membran vor, so dass eine Bestätigung dieses Effektes durch den Vergleich mit der **505FD**-Membran nicht erfolgen kann.

Mit Ausnahme der Membrantypen **045** ist durch die verschiedenen Modifikationen ein deutlich verringerter Spannungsabfall über der Messdauer zu verzeichnen. Insbesondere die Sulfonsäure-Modifikation der Membran **045** zur **045S** scheint zu einer deutlich erhöhten Ionenwanderung zu führen. Es sei an dieser Stelle auf den in Kapitel V. A. 3 zunächst als überraschend hoch gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten sowie auf die weitere Diskussion in Kapitel VI verwiesen.

**Tabelle 6:** Übersicht des täglichen Spannungsabfalls  $\Delta U_d$  der verschiedenen Membranmodifikationen sowie deren Verhältnis zur Referenz.

Membran-modifikation	$\Delta U_d$ / $\text{mV d}^{-1}$	Faktor / %	Membran-modifikation	$\Delta U_d$ / $\text{mV d}^{-1}$	Faktor / %
<b>043</b>	5.45	58.2	<b>Nafion™ 117</b>	9.36	100.0
<b>043S</b>	2.04	21.8	<b>503FDS</b>	4.09	43.6
<b>043N</b>	3.08	32.8	<b>503FDN</b>	2.64	28.2
<b>043P</b>	2.21	23.6	<b>503FDP</b>	1.12	11.9
<b>045</b>	3.16	33.7	<b>505FD</b>	6.84	73.0
<b>045S</b>	8.15	87.0	<b>505FDS</b>	4.90	52.3
<b>045N</b>	2.80	29.9	<b>505FDN</b>	3.70	39.5
<b>045P</b>	5.44	58.1	<b>505FDP</b>	2.04	21.8

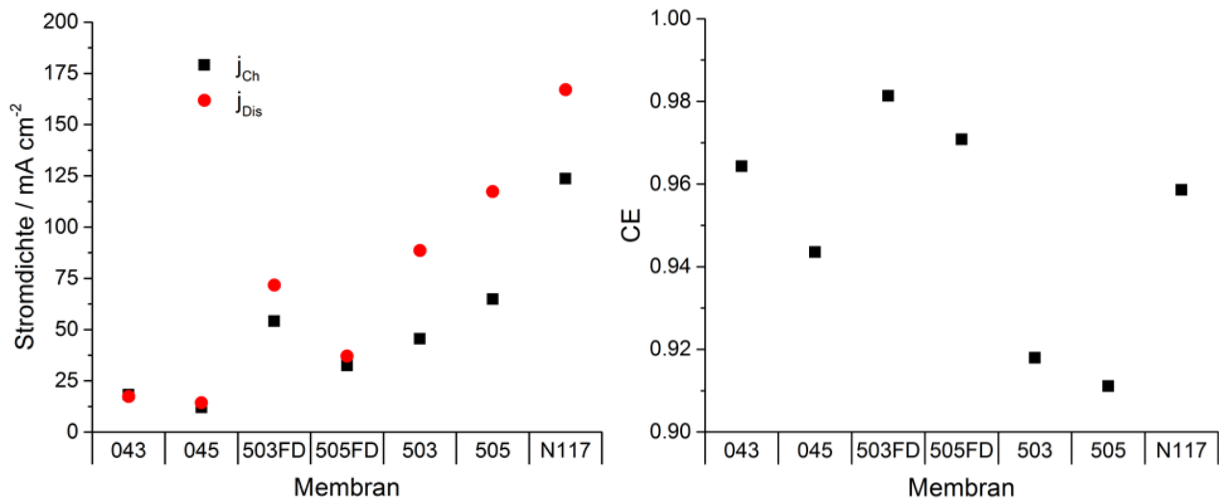


**Abbildung 26:** Selbstentladungscharakteristiken ab einem SoC von etwa 50 % der untersuchten Membranen und deren Modifikationen im Vergleich mit Nafion™ 117. Oben links Modifikationen des Membrantyps **043**, oben rechts des Typs **045** sowie in der unteren Reihe Membranen mit feindispersen Material **503FD** (links) und **505FD** (rechts).

Bei den Membranen mit fein dispersen Partikeln ist ein gleich verlaufender Trend in der Verringerung des Spannungsabfalls in der Reihenfolge „nativ“ > **S** > **N** > **P** zu beobachten, der bei den Membranen mit einfachem Porensystem nicht auftritt. Hier scheint sich vor allem die in eben dieser Reihenfolge verringerte Porosität bemerkbar zu machen. Weitere Trends sind aus den vorliegenden Daten zur Selbstentladungscharakteristik nicht abzuleiten.

#### 4. Zyklisierungen - Wirkungsgrade und Kapazität

Bereits in den ersten Vorversuchen zur zyklisierten Be- und Entladung der VFB mit den nativen porösen Glasmembranen zeigt sich in **Abbildung 27** (links), dass aufgrund der unterschiedlichen Porenstrukturen sowohl verschiedene hohe mittlere Stromdichten beim Laden ( $j_{ch}$ ) und Entladen ( $j_{dis}$ ) erreicht werden als auch verschiedene Ladungswirkungsgrade (engl. coulomb efficiency = CE, rechts). Da in diesen Versuchen die Ströme jeweils so eingestellt werden, dass sich bei der Ladung eine Spannung von 1.8 V und bei der Entladung von 0.8 V einstellt, ist der Spannungswirkungsgrad (engl. voltage efficiency = VE) auf einen Wert von 44.4 % festgelegt. Diese Einstellung erfolgt aufgrund der relativ geringen erreichten Stromdichte. Durch das Ausnutzen des gesamten Spannungsbereichs wird die höchste durchschnittliche Stromdichte erreicht und somit die jeweilige



**Abbildung 27:** Stromdichteverteilung beim Laden  $j_{Ch}$  und Entladen  $j_{Dis}$  (links) und Coulomb-Effizienz (rechts) der nativen Membranen im Vergleich mit Nafion™ 117.

Versuchsdauer auf ein Minimum beschränkt. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass sich teils sehr unterschiedliche Zyklusdauern einstellen, wodurch die Crossover-Effekte unterschiedlich lange wirken können. Bei den Membranen mit besonders kleinen Poren - also den **043/045**-Typen - und den sich daraus ergebenden sehr kleinen Stromdichten können diese Effekte also besonders stark einwirken. Dennoch zeigen sich gerade bei diesen Membranen die höchsten CE-Werte, also die wenigsten Ladungsverluste je Zyklus. Da für den Batteriebetrieb eine hohe Ladungserhaltung von großem Interesse ist, werden folgerichtig für die Serienversuche diejenigen Membranen mit geringen Porendurchmessern gewählt.

**Abbildung 28** zeigt analog zu **Abbildung 27** die erreichten mittleren Stromdichten beim Laden ( $j_{Ch}$ ) und Entladen ( $j_{Dis}$ ) auf der linken Seite und die bei der Zyklisierung ermittelten Ladungswirkungsgrade (CE), wie sie sich bei den verschiedenen Membranmodifikationen ergeben.

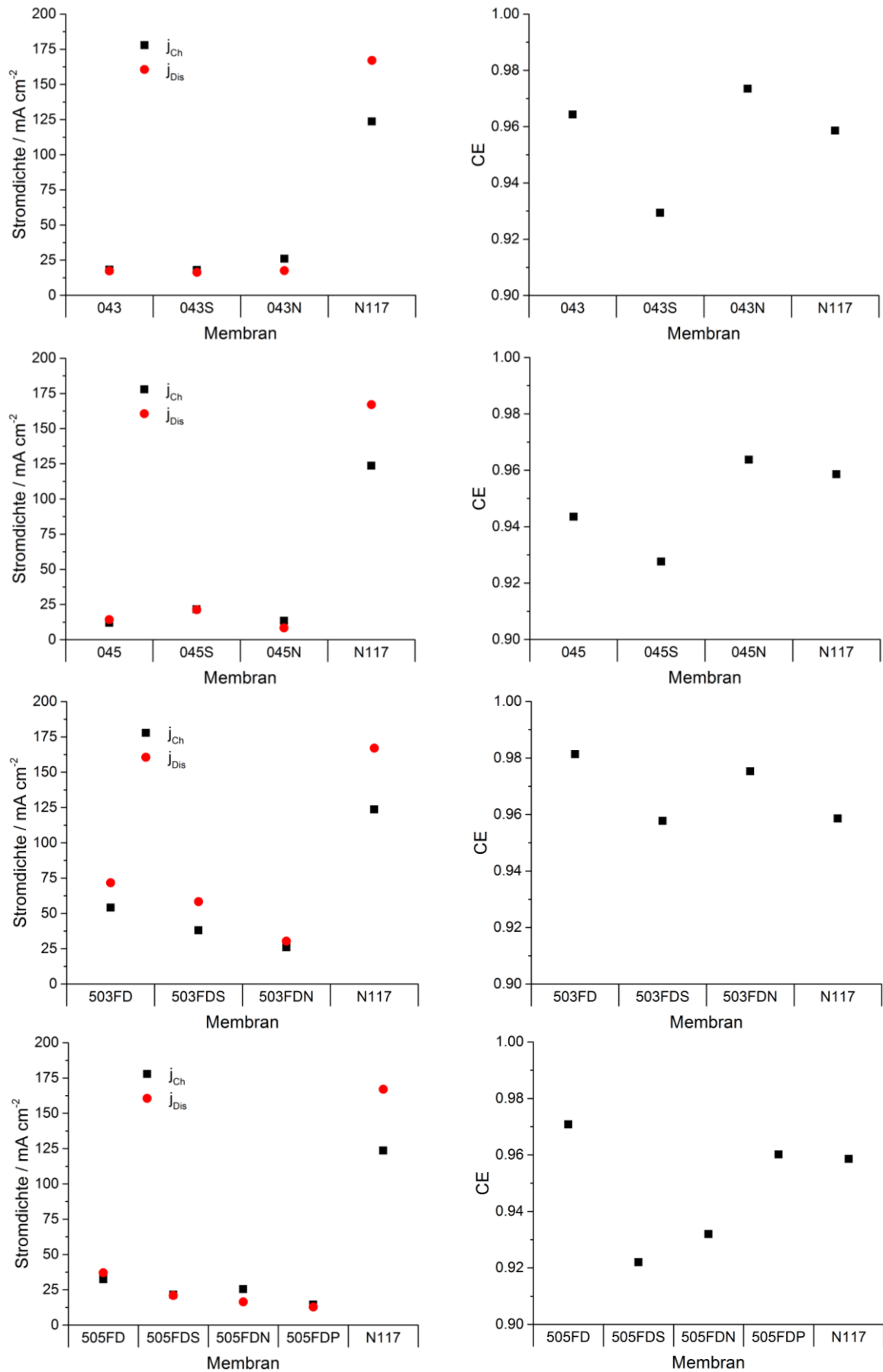
In der oberen Reihe sind die Membranen der **043**-Serie dargestellt. Hier zeigt die Modifikation mit Trimethylammonium-Gruppen (**043N**) mit  $26.0 \text{ mA cm}^{-2}$  mittlerer Ladestromdichte ( $j_{Ch}$ ) und  $17.6 \text{ mA cm}^{-2}$  mittlerer Entladestromdichte ( $j_{Dis}$ ) bei einem CE von 97.3 % die beste Performance. Der CE übersteigt hier sogar den der Referenz Nafion™ 117 von 95.9 %.

In der zweiten Reihe, der Darstellung der **045**-Serie, zeigt die Sulfonsäure-Modifikation die höchsten Stromdichten mit  $j_{Ch} = 21.6 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $j_{Dis} = 21.3 \text{ mA cm}^{-2}$ . Der höchste Wert für CE tritt jedoch wieder bei der **045N**-Modifikation mit 96.4 % und somit ebenfalls wieder oberhalb der Referenz auf.

Die dritte Reihe, also die Modifikationen der **503FD**-Serie, werden deutlich von der nativen Membran dominiert. Mit einer mittleren Ladestromdichte  $j_{Ch}$  von  $54.1 \text{ mA cm}^{-2}$  und der mittleren Entladestromdichte  $j_{Dis}$  von  $71.7 \text{ mA cm}^{-2}$  ist diese Membran die leistungsstärkste nach der Referenz. Gleichzeitig ist auch der CE mit 98.1 % der höchste aller getesteten Membranen.

Schließlich stellt die letzte Reihe die Modifikationen der **505FD**-Serie dar. Auch hier ist wieder die native Membran diejenige mit den besten Kenndaten bei  $j_{Ch} = 32.4 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $j_{Dis} = 37.0 \text{ mA cm}^{-2}$  sowie einem CE von 97.1 %.

## V. Ergebnisse



**Abbildung 28:** Stromdichteverteilung beim Laden  $j_{Ch}$  und Entladen  $j_{Dis}$  (links) und Coulomb-Effizienz (rechts) der jeweiligen Membranmodifikationen im Vergleich mit Nafion™ 117.

**Tabelle 7:** Übersicht der mittleren Stromdichten bei der Ladung ( $j_{\text{Ch}}$ ), der Entladung ( $j_{\text{Dis}}$ ) sowie der Zyklus-Ladungswirkungsgrade (CE) der verschiedenen Membranen.

Membran-modifikation	$j_{\text{Ch}}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	$j_{\text{Dis}}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	CE / %	Membran-modifikation	$j_{\text{Ch}}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	$j_{\text{Dis}}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	CE / %
<b>Nafion™ 117</b>	123.6	167.1	95.8	<b>503FD</b>	54.1	71.7	98.1
<b>043</b>	18.1	17.4	96.4	<b>503FDS</b>	38.1	58.3	95.8
<b>043S</b>	18.0	16.3	93.9	<b>503FDN</b>	26.0	30.3	97.5
<b>043N</b>	26.0	17.6	97.3	<b>505FD</b>	32.4	37.0	97.1
<b>045</b>	12.0	14.3	94.3	<b>505FDS</b>	21.5	21.0	92.2
<b>045S</b>	21.6	21.3	92.8	<b>505FDN</b>	25.5	16.5	93.2
<b>045N</b>	13.4	8.3	96.4	<b>505FDP</b>	14.5	12.8	96.0

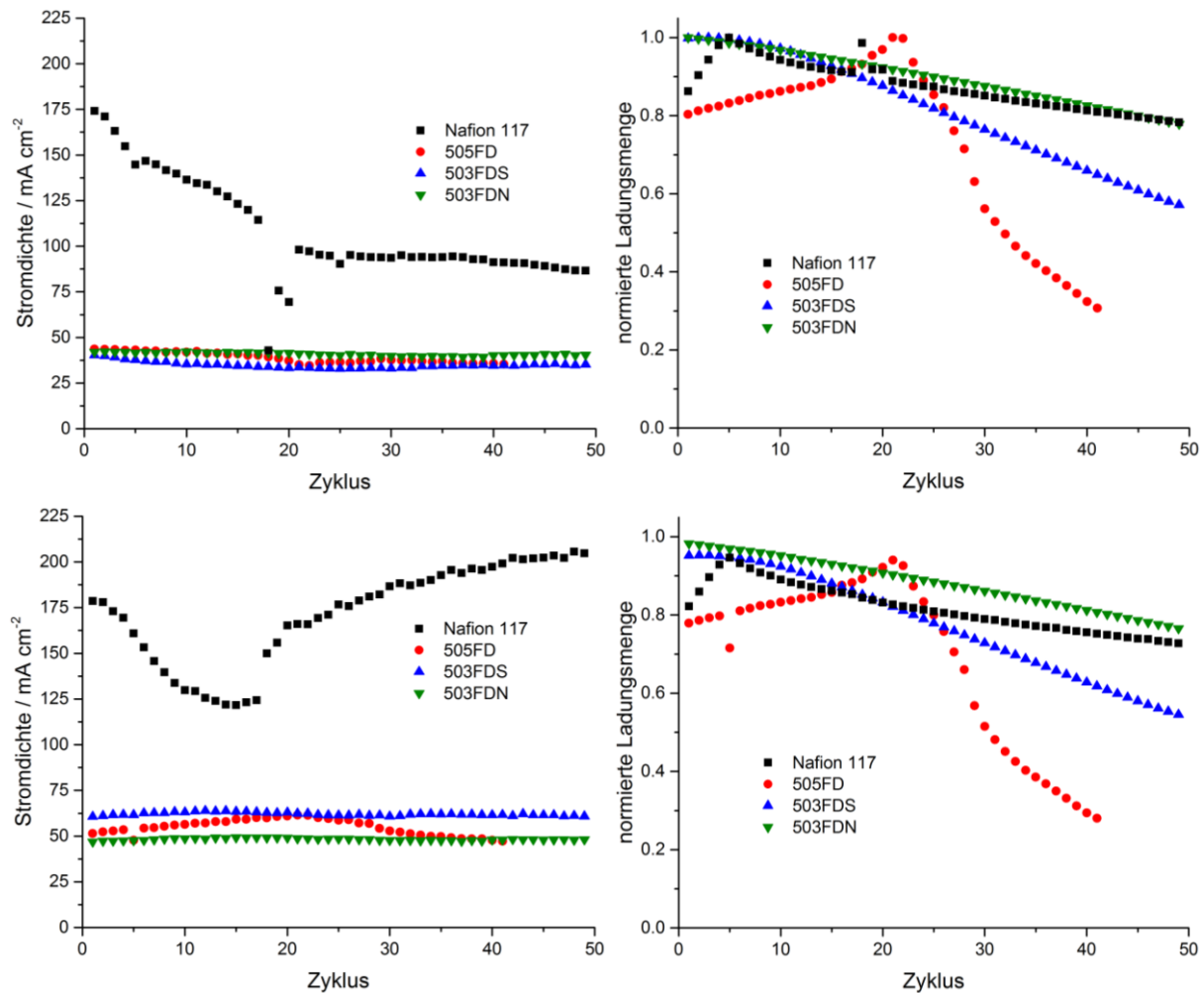
**Tabelle 7** stellt noch einmal alle mit dieser Methode vermessenen Membranen einander gegenüber. Besonders auffällig ist, dass die Modifikation mit Sulfonsäuregruppen (**S**) bei allen Porensystemen zu einer Verringerung der CE-Werte führt. Während die Modifikation mit Trimethylammonium-Gruppen (**N**) bei den feinporigen Membranen (**043/045**) noch zu einer deutlichen Erhöhung führt, kommt es bei den gefüllten Porensystemen (**503FD/505FD**) bei allen Modifikationen ausschließlich zu einer Verringerung des CE. Bei letzteren Membranen ergibt sich somit eine Rangfolge nach dem Muster „nativ“ > **P** > **N** > **S**.

Bezüglich der Stromdichten fällt das Bild weniger eindeutig aus. Die mittleren Entladestromdichten unterscheiden sich beim **043**-Typ im Bereich von etwa einem Zehntel der Referenz kaum. Während die Ladestromdichten bei der nativen und der mit Sulfonsäure-Gruppen modifizierten Membran quasi identisch sind, ist die Ladestromdichte der **N**-Modifikation deutlich erhöht. Bei den Membranen des Typs **045** steigt die Ladestromdichte von etwa einem Zehntel der Referenz auf fast das doppelte dieses Wertes in der **S**-Modifikation und um etwa 10 % bei der **045N**-Membran. Bei der Entladestromdichte ist das Verhalten für die sulfonierte Membran ähnlich, jedoch kommt es zu einem drastischen Abfall der Entladestromdichte auf etwa 60 % des Ausgangswertes der nativen Membran bzw. auf nur noch 5 % der Referenz bei der **045N**. Die in dieser Hinsicht beste Membrankonfiguration stellt die native **503FD** dar. Die Lade- und Entladeströme liegen bei 47 % bzw. 43 % der Referenz. Die weiteren Modifikationen dieses Membrantyps führen zu drastischen Einbußen in den Lade- und Entladestromdichten. Diese liegen jedoch selbst im schlechtesten Fall der **503FDN** noch oberhalb der besten Werte der Membranen mit einfachen Porensystemen (**043/045**). Mit Ausnahme der Ladestromdichten der **505FDS**- und **505FDN**-Membranen, die jedoch in etwa im selben Bereich liegen, gilt bei den Membranen mit gefülltem Porensystem (**503FD** und **505FD**) bezüglich der erreichten mittleren Stromdichten die Rangfolge „nativ“ > **S** > **N** > **P**.

Ausgehend von diesen Daten werden die besten zur Verfügung stehenden Membranen Langzeittests mit bis zu 50 Lade- und Entladezyklen unterzogen. Zur Verfügung stehen für diese Tests native Membranen des Typs **505FD**, modifizierte Membranen der Typen **503FDS** und **503FDN** sowie das Referenzmaterial Nafion™ 117.

Die theoretische Kapazität (maximale Ladungsmenge) der eingesetzten Batterien hängt lediglich von der Einsatzmenge an Elektrolyt ab. Aufgrund der unterschiedlichen Membranwiderstände und maximalen Stromdichten ergeben sich bei gleicher Abschaltstromdichte ( $< 5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) jedoch unterschiedliche real nutzbare Kapazitäten. Die Abschaltstromdichte wird bei derselben Spannung aber höherem Membranwiderstand schon bei deutlich geringeren Ladungsmengen, sowohl beim Laden wie auch beim Entladen, unterschritten. Daher ist es bei der Betrachtung der Entwicklung der

## V. Ergebnisse

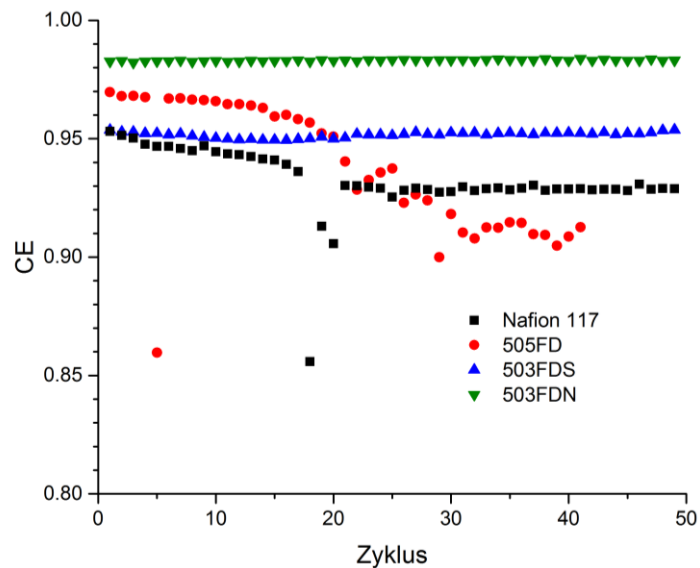


**Abbildung 29:** Langzeitzyklisierungen - links: Stromdichteverteilungen beim Laden (oben) und Entladen (unten) sowie rechts: normierte Ladungsmenge beim Laden (oben) und Entladen (unten) bei ausgewählten Membranmodifikationen im Vergleich mit Nafion™ 117.

Kapazität über mehrere Zyklen unerlässlich, auf den jeweils höchsten gemessenen Wert der Kapazität bei der jeweiligen Membran zu normieren. Hieraus ergibt sich jeweils die normierte Ladungsmenge mit dem Maximalwert von 1.

**Abbildung 29** stellt die gefundenen Ergebnisse in der Weise dar, dass die Ladezyklen in der oberen Reihe und die jeweiligen Entladezyklen in der unteren Reihe gezeigt werden. Links werden dabei die mittleren Stromdichten und rechts die in den jeweiligen Zyklen erreichten, normierten Ladungsmengen im Verlauf der Langzeitzyklisierung gezeigt. Auffällig sind die starken Schwankungen bei den Stromstärken die mit der Nafion™ 117 Membran auftreten. Für den Prozess der Ladung verringern diese sich ausgehend von einem Wert von etwa  $175 \text{ mA cm}^{-2}$  stetig bis auf unter  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Bei der Entladung kommt es zunächst zu einer Verringerung von über  $175 \text{ mA cm}^{-2}$  bis auf unter  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  und anschließend ab dem 20. Zyklus wieder zu einer Erhöhung bis auf etwa  $205 \text{ mA cm}^{-2}$ . Die dabei zunächst bis zum fünften Zyklus ansteigende und anschließend wieder absteigende normierte Ladungsmenge deutet auf eine deutliche Verschiebung der je Halbzelle zur Verfügung stehenden Vanadium-Ionen hin. In den Versuchen zeigt sich dies durch eine Verschiebung der Gesamt-Elektrolytmenge hin zur negativen Halbzelle (NE-Seite). Hervorgerufen wird dies durch die Kationen-Leitfähigkeit der Nafion™-Membran, welche die stark positiven Kationen der PE-Seite bevorzugt hindurchtreten lässt. Da diese Ionen in der Regel als Oxid ( $\text{VO}^{2+}$  bzw.  $\text{VO}_2^+$ ) vorliegen, ist deren





**Abbildung 30:** CEs im Verlauf der Langzeitzyklisierungen mit ausgewählten Membranmodifikationen im Vergleich mit Nafion™ 117.

oberflächliche Ladungsdichte geringer und somit wird ihre Wanderung durch die Membran weniger stark von den Sulfonsäuregruppen behindert. Ebenfalls aufgrund der geringeren Oberflächenladungsdichte kommt es dabei zu einer verringerten Mitdiffusion an Wassermolekülen. Somit erfolgt eine Aufkonzentration des Elektrolyten auf der NE-Seite. Wird der Konzentrationsunterschied dabei zu groß, kann dies sogar zu einem Rückfluss an Kationen aufgrund des entsprechenden Gradienten führen. Weiterhin bewirkt die vergleichsweise negativere Ladung der negativen Elektrode eine Polarisation zwischen den Halbzellen, die zu einem zusätzlichen Ladungsaustausch durch die Membran führt. Allein letzterer Mechanismus ist für dieselbe, aber deutlich stärkere Elektrolyt-Verschiebung bei der Membran **505FD** verantwortlich. Da diese Membran unmodifiziert ist, liegt hier keine bevorzugte Ionenleitung aufgrund einer bestimmten Polarität und Ladungsdichte vor. Zudem sind die Poren dieser Membran groß genug, so dass vermutlich die Kationen ihre Wasserhülle vollständig mitführen können. Diese Verschiebung ist hier letztlich so stark, dass die Versuchsreihe nach 42 Zyklen abgebrochen wird, da in der positiven Halbzelle nicht mehr genügend Elektrolyt zur Verfügung steht, um eine unterbrechungsfreie Versorgung der Halbzelle mit Elektrolyt gewährleisten zu können.

Im Rahmen der Langzeitzyklisierung bleiben bei den porösen Glasmembranen die mittleren erreichten Stromdichten über alle Zyklen hinweg sehr stabil im Bereich von  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  für den Fall der Ladung und im Bereich von  $45 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  für den Fall der Entladung.

Die beste Ladungserhaltung zeigt hierbei die Membran des Typs **503FDN**, die auch nach 50 Zyklen noch mehr als 80 % der ursprünglichen Kapazität aufweist und damit noch oberhalb der Referenz liegt.

Bei der Betrachtung der Ladungswirkungsgrade (CE) je komplettem Lade-Entlade-Zyklus in **Abbildung 30** wird noch einmal die besondere Leistungsfähigkeit zur Ladungserhaltung der modifizierten Membranen deutlich. Die hierfür berechneten Werte liegen bei diesen beiden Membranen über die gesamte Dauer der Zyklierungen konstant oberhalb von 95 % für die **503FDS**-Membran und sogar oberhalb von 98 % für die **503FDN**-Membran. Mit diesen Werten liegen sie

## V. Ergebnisse

sogar deutlich über denen der Referenz, welche von ursprünglich etwas über 95 % auf 93 % abfällt. Dies ist besonders beachtenswert, da die Crossover-Effekte bei den relativ niedrigen Stromdichten und der daraus resultierenden langen Zyklusdauern bei den porösen Glasmembranen über einen deutlich längeren Zeitraum einwirken können als bei der Referenz.

Anhand der nun vorliegenden umfangreichen Datenbasis kann im folgenden Kapitel VI eine eingehende Auswertung und Diskussion erfolgen.

## VI. Diskussion

In diesem Kapitel soll zunächst eine kurze Fehlerdiskussion und anschließend die Auswertung und Diskussion der gemessenen Daten und gefundenen Trends erfolgen. Schließlich werden weiterführende Fragen aufgestellt, welche für eine Weiterentwicklung poröser Glasmembranen hinsichtlich der Anwendung in VFBs von Interesse sind.

Alle gemessenen Daten unterliegen natürlich gewissen Fehlern. So kann es allein beim Einkleben der Membranen in den Membranträger zu Überlappungen des Klebers auf die aktive Fläche und somit zu einer Verringerung eben dieser führen. Geht man hierbei von einer Verringerung der aktiven Fläche an jeder Seite um lediglich 1 mm aus, verringert sich diese wichtige Bezugsfläche bereits von  $(22 \times 22 \text{ mm}^2 =) 4.84 \text{ cm}^2$  auf  $(20 \times 20 \text{ mm}^2 =) 4 \text{ cm}^2$  und somit um bis zu 17.4 %. Geht man ferner von einer vollständig isolierenden Wirkung des Klebstoffes aus, sind allein anhand dieser Betrachtung systematische Unterschätzungen der Leitfähigkeit und somit Überschätzungen der Widerstände um bis zu 20 % möglich. In der Regel wurde je Messung nur ein Messgerät gleichzeitig eingesetzt. Die üblichen Fehler während der Messungen, welche sich aufgrund der Toleranzbereiche der Messgeräte und Bauteile sowie durch die Verkettung mehrerer solcher Fehlerbandbreiten ergeben, lassen sich zu weiteren etwa 5 % abschätzen. Da bei der elektrischen Anbindung der Zellen und auch innerhalb der Zellen gleichartige, jedoch verschiedene Bauteile verwendet werden, sind weitere geringe Ungenauigkeiten zu erwarten. Alle diese betrachteten Fehler sind jedoch systematischer Natur und treten somit bei allen durchgeführten Messungen in etwa den gleichen Maßen auf. Daher ist davon auszugehen, dass die ermittelten generellen Trends zutreffend sind.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Ergebnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen erfolgt die Auswertung der erhaltenen Daten durch eine Matrix und ein sich daraus ergebendes Punktesystem. Diese sind in **Tabelle 8** dargestellt. Die Bewertung erfolgt anhand der ermittelten Daten, einer Normierung auf den bei der jeweiligen Methode besten ermittelten Wert sowie eines zusätzlichen Faktors, der die Bedeutung der ermittelten Werte in der Praxis hervorhebt. Der jeweils beste Wert ist hierbei grün und der zweitbeste Wert gelb hinterlegt. Die Berechnung des jeweiligen Punktwertes wird für jede der einzelnen Methoden im Folgenden beschrieben.

Im ersten Datensatz werden die Werte der maximalen Leistungsdichte am Maximum Power Point (MPP) ausgewertet. Zunächst werden hierfür die je Membran ermittelten Werte ( $MPP_i$ ) auf den höchsten Wert ( $MPP_{max}$ ), in diesem Fall derjenige der Referenz, bezogen und anschließend aufgrund der Relevanz der maximalen Leistungsdichte mit dem Faktor 2 multipliziert. Es ergibt sich eine Berechnungsvorschrift für den Punktwert des MPP ( $P_{MPP,i}$ ) gemäß Gleichung (XIX):

$$P_{MPP,i} = 2 \cdot \frac{MPP_i}{MPP_{max}} \quad (\text{XIX})$$

Aufgrund des hohen Wertes, der bei der Referenz Nafion™ 117 ermittelt wurde, ergibt sich für diese der maximale Punktwert von 2 Punkten. Auf Platz zwei folgt die Membran **503FDN** mit 1.18 Punkten.

Die Ermittlung des Punktwertes für den Membranwiderstand als normierter Flächenwiderstand ( $F_{N,i}$ ) erfolgt auf etwas andere Weise, da sich hier im Sinne der Membranperformance ein möglichst geringer Wert ( $F_{N,min}$ ) positiv auswirkt. Da für die Anwendung der Zelle der reine Widerstandswert eher von untergeordneter Relevanz ist, erfolgt hier keine Erhöhung der Wertigkeit durch einen

## VI. Diskussion

zusätzlichen Faktor. Es ergibt sich eine Berechnungsvorschrift für den Punktwert des Flächenwiderstandes ( $P_{FN,i}$ ) gemäß Gleichung (XX):

$$P_{FN,i} = \frac{F_{N,min}}{F_N} \quad (XX)$$

Auch hier ist wieder die Referenz Nafion™ 117 aufgrund ihres relativ geringen Flächenwiderstandes im Vorteil und erhält somit die maximale Punktzahl 1, gefolgt von der Membran **505FD** mit 0.69 Punkten.

Im Betrieb einer VFB ist es möglich, die Verluste durch Selbstentladung im Leerlaufall deutlich zu minimieren, indem die Pumpen schlicht abgestellt werden, wodurch nur noch die in den Zellen befindliche restliche Elektrolytmenge an der Selbstentladung beteiligt ist. Daher ist das Selbstentladungsverhalten ( $\Delta U_{d,i}$ ) im Vergleich zu den anderen Daten in der Praxis von eher untergeordneter Bedeutung. Folgerichtig wird an dieser Stelle auf eine Erhöhung der Wertigkeit um einen zusätzlichen Faktor verzichtet. Auch hier hat wieder ein möglichst niedriger Wert ( $\Delta U_{d,min}$ ) positive Auswirkungen auf die Performance. Daher erfolgt die Berechnung des Punktwertes der Selbstentladung ( $P_{SE,i}$ ) mittels Gleichung (XXI) analog zu Gleichung (XX):

$$P_{SE,i} = \frac{\Delta U_{d,min}}{\Delta U_{d,i}} \quad (XXI)$$

Hier erhalten ausschließlich poröse Glasmembranen die höchsten Punktwerte. Die maximale Punktzahl von 1 Punkt erreicht die Membran **503FDP**, auf den zweiten Plätzen folgen die Membranen **043S** und **505FDP** mit jeweils 0.55 Punkten.

Bei der Auswertung der erreichbaren mittleren Stromdichten sind wiederum möglichst hohe Werte ( $j_{max}$ ) entscheidend für die Membranperformance. Weiterhin ist auch die Unterscheidung hinsichtlich der Laderichtung (Auf- oder Entladung) sinnvoll, da es hierbei deutliche Unterschiede gibt. Durch Multiplikation des jeweiligen Wertes mit dem Faktor 2 wird die besondere Bedeutung der jeweils erreichten Stromdichten ( $j_i$ ) besonders berücksichtigt. Die Berechnung des Punktwertes ( $P_{j,i}$ ) sowohl für die Ladung als auch für die Entladung erfolgt in Gleichung (XXII) analog zu Gleichung (XIX):

$$P_{j,i} = 2 \cdot \frac{j_i}{j_{max}} \quad (XXII)$$

Hier ist wiederum die Referenz im Vorteil, wodurch sie jeweils die maximale Punktzahl von 2 Punkten erhält. Gefolgt wird sie von der Membran **503FD**, die beim Laden 0.88 Punkte und beim Entladen 0.86 Punkte erhält.

Bei Betrachtung der Coulombschen Wirkungsgrade (CE) ist ebenfalls wieder ein hoher Wert ( $CE_{max}$ ) von Vorteil. Prinzipiell ist die Rückgewinnung möglichst großer eingespeicherter Ladungsmengen von hoher Wichtigkeit. Angesichts des verbreiteten Einsatzes von Nafion™, scheint hier jedoch ein gewisser Grad an Verlusten vertretbar. Weiterhin bewegen sich die Werte für CE ( $CE_i$ ) bei allen getesteten Membranen innerhalb eines Rahmens von über 90 %. Daher wird auch hier der aus der Normierung erhaltene Punktwert nur mit dem Faktor 2 multipliziert. Die Berechnung des CE-Punktwertes ( $P_{CE,i}$ ) nach Gleichung (XXIII) erfolgt also wieder analog zu Gleichung (XIX):

$$P_{CE,i} = 2 \cdot \frac{CE_i}{CE_{max}} \quad (XXIII)$$

**Tabelle 8:** Bewertungsmatrix der Membranen

Membran	MPP		normierter Flächenwiderstand		Selbstentladung		Mittlere Stromdichte				Coulomb Efficiency		Summe
							Laden		Entladen				
	mW cm <sup>-2</sup>	P <sub>MPP</sub>	Ω cm <sup>2</sup>	P <sub>FN</sub>	mV d <sup>-1</sup>	P <sub>SE</sub>	mA cm <sup>-2</sup>	P <sub>jCh</sub>	mA cm <sup>-2</sup>	P <sub>jDis</sub>	%	P <sub>CE</sub>	P <sub>ges</sub>
<b>043</b>	39.7	0.57	--	--	5.45	0.21	18.1	0.29	17.4	0.21	96.4	1.97	3.25
<b>043S</b>	24.6	0.36	7.01	0.25	2.04	<b>0.55</b>	18.0	0.29	16.3	0.20	93.9	1.91	3.56
<b>043N</b>	61.2	0.89	5.03	0.35	3.08	0.36	26.0	0.42	17.6	0.21	97.3	1.98	4.21
<b>043P</b>	--	--	--	--	2.21	0.51	--	--	--	--	--	--	0.51
<b>045</b>	27.8	0.40	5.00	0.35	3.16	0.35	12.0	0.19	14.3	0.17	94.3	1.92	3.40
<b>045S</b>	45.2	0.65	5.19	0.34	8.15	0.14	21.6	0.35	21.3	0.25	92.8	1.89	3.63
<b>045N</b>	24.2	0.35	7.74	0.23	2.80	0.40	13.4	0.22	8.3	0.10	96.4	1.97	3.26
<b>045P</b>	--	--	--	--	5.44	0.21	--	--	--	--	--	--	0.21
<b>503FD</b>	75.3	1.09	--	--	--	--	54.1	<b>0.88</b>	71.7	<b>0.86</b>	98.1	<b>2.00</b>	<b>4.82</b>
<b>503FDS</b>	65.8	0.95	4.34	0.41	4.09	0.27	38.1	0.62	58.3	0.70	95.8	1.95	<b>4.90</b>
<b>503FDN</b>	81.5	<b>1.18</b>	5.39	0.33	2.64	0.42	26.0	0.42	30.3	0.36	97.5	<b>1.99</b>	4.70
<b>503FDP</b>	--	--	--	--	1.12	<b>1.00</b>	--	--	--	--	--	--	1.00
<b>505FD</b>	62.6	0.91	2.56	<b>0.69</b>	6.84	0.16	32.4	0.52	37.0	0.44	97.1	1.98	4.70
<b>505FDS</b>	77.0	1.11	4.49	0.39	4.90	0.23	21.5	0.35	21.0	0.25	92.2	1.88	4.21
<b>505FDN</b>	53.1	0.77	4.18	0.42	3.70	0.30	25.5	0.41	16.5	0.20	93.2	1.90	4.00
<b>505FDP</b>	33.4	0.48	5.63	0.31	2.04	<b>0.55</b>	14.5	0.23	12.8	0.15	96.0	1.96	3.69
<b>Nafion™ 117</b>	138.3	<b>2.00</b>	1.76	<b>1.00</b>	9.36	0.12	123.6	<b>2.00</b>	167.1	<b>2.00</b>	95.8	1.95	<b>9.07</b>

Hier zeigt sich wieder die gute Performance der porösen Glasmembranen. Den maximalen Punktwert von 2 Punkten erreicht die native Membran **503FD**, dicht gefolgt von deren modifizierter Variante **503FDN** mit 1.99 Punkten.

Insgesamt ergibt sich mittels dieser Methodik ein Punktesystem, welches sich auf 6 verschiedene Faktoren stützt und insgesamt maximal 10 Punkte zur Bewertung vergibt. Aufgrund der herausragenden Gesamtleistung ergibt sich die höchste erreichte Punktzahl mit 9.07 Punkten für das Referenzmaterial Nafion™ 117. Da die mit den porösen Glasmembranen erreichten mittleren Stromdichten und auch die maximalen Leistungsdichten relativ gering sind, erhalten diese nur relativ geringe Punktzahlen unterhalb von 5 Punkten. Obwohl bei keiner der Methoden ein Höchstwert erreicht wurde, wird anhand der vorliegenden Daten die Membran **503FDS** mit der höchsten Punktzahl unter den porösen Glasmembranen mit einem Wert von 4.90 ermittelt. Beachtenswert ist allerdings auch die drittplatzierte Membran **503FD**. Diese erreicht bereits einen Wert von 4.82 Punkten, obwohl für diese keine Daten für den normierten Flächenwiderstand sowie der Selbstentladungsscharakteristik vorliegen. Selbst mit niedrigen Punktwerten in diesen beiden Bereichen würde diese Membran leicht die Werte der **503FDS** überschreiten und erhielte somit die höchste Punktzahl. Angesichts der hohen gemessenen mittleren Stromdichten ist jedoch sogar mit einem relativ niedrigen Widerstand und anhand des hohen CE-Wertes mit einer guten Ladungserhaltung und daher auch mit relativ hohen Punktzahlen in diesen beiden Bereichen zu rechnen. Bemerkenswert ist weiterhin, dass auch der vierthöchste Punktwert mit einer Membran dieser Reihe, nämlich der **503FDN**, mit 4.70 Punkten erreicht wird. Zusätzlich zeigten Membranen dieses Typs auch in den Langzeittests sehr konstante Leistungswerte. Insgesamt ist somit diese Membrankonfiguration als besonders erfolgreich innerhalb der durchgeführten Testreihen zu bewerten.

Die Erwartungen an die Modifikationen aus Kapitel III.C. 3, erfüllen sich in einigen Teilen. So kommt es durch die Modifikation mit Sulfonsäuregruppen bei den **043S** und **045S**-Membranen zu einer drastischen Verringerung der Porendurchmesser sowie des Porenvolumens. Dieses ist auf einen Verschluss der Poren während der Reaktion mit den Silanen zurückzuführen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Polymerisierung der Silangruppen innerhalb der Porenstruktur, welche durch den relativ hohen Überschuss der Reagenzien begünstigt wird. Trotz des Porenverschlusses kommt es zu nahezu gleichbleibenden und teilweise sogar höheren Stromdichten. Auch die relativ niedrigen CE-Werte weisen auf eine von den Sulfonsäuregruppen verstärkte Kationen-Leitung hin, wie sie ebenfalls in den theoretischen Vorüberlegungen postuliert wurden.

Eine erhöhte H/V-Selektivität, wie sie für die Modifikationen mit den Anionenaustauschergruppen postuliert wurden (vgl. in III. C. 3. b und c), ist angesichts der erhöhten Stromdichten bei gleichzeitig erhöhten CE-Werten nur bei der Membran **043N** nachweisbar.

Im Porensystem der partikelgefüllten Membranen **503FDS/N** und **505FDS/N** treten die beschriebenen Effekte nur sehr eingeschränkt auf. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungsansätze. Einerseits könnten die weiteren Bearbeitungsschritte im Zuge der Modifikationen, bei denen zusätzliche Lösungsmittel wie Toluol, Salpetersäure und Wasser zum Einsatz kommen, zu einer Auswaschung von Silika-Partikeln führen. Andererseits könnte die räumliche Vernetzung der Silane durch eben diese Silika-Partikel wirkungsvoll verhindert sein. Es ergibt sich lediglich eine sehr geringe Porenverengung, die hier zu einer Verringerung der Leitfähigkeit - angezeigt durch verringerte Stromdichten - führt. Zusätzlich weisen die verringerten CE-Werte entgegen den Erwartungen auf eine verringerte H/V-Selektivität hin.

Es lässt sich somit zunächst feststellen, dass die Auswirkungen der Modifikationen der Membranen hinsichtlich ihrer elektrochemischen Leistungsfähigkeit in den verschiedenen Porensystemen (mit bzw. ohne Silika-Partikel) sehr unterschiedlich ausfallen. Ein feines und ursprüngliches Porensystem ohne zusätzliche Silika-Partikel kann durchaus von den getesteten Modifikationen profitieren, während ein Partikel führendes System bereits ohne chemische Veränderungen über optimale Eigenschaften verfügt. Angesichts des relativ hohen Aufwandes durch zusätzliche Arbeitsschritte und des Einsatzes an zusätzlichen Chemikalien zur Erreichung der verschiedenen Modifikationen und in Anbetracht der zum Teil deutlich besseren Leistungswerte empfiehlt sich unter den untersuchten Glasmembranen die unmodifizierte Variante **503FD** in besonderem Maße.

Insgesamt sind die getesteten PGs derzeit nur bei sehr niedrigen Strom- bzw. Leistungsdichten kompetitiv gegenüber der Referenz. Dies kann auf die relativ geringe Porosität zurückgeführt werden, da der vorhandene Leitungsquerschnitt maßgeblich von dieser beeinflusst wird. Bei einer Polymermembran steht hingegen prinzipiell die gesamte Membranfläche für Ionenleitungsvorgänge zur Verfügung. Eine Erhöhung der Porosität unter Beibehaltung der sehr feinen Poren ist allerdings nur in begrenztem Maße möglich. Hierfür kommt lediglich eine Verringerung des  $\text{SiO}_2$ -Anteils in der Zusammensetzung der Ausgangsglas-Schmelze in Frage. Einzelne Versuche der Herstellung von Membranen mit einem Anteil von 62.5 Ma.-%  $\text{SiO}_2$  mit ähnlichen Porendurchmessern, wie bei den in dieser Arbeit eingesetzten, führten nicht zum Erfolg.

Es sei darauf hingewiesen, dass auch die Referenz in der eingesetzten Testzelle nicht ihr volles Potential entfalten kann. In der Regel sind mit Nafion™ 117 deutlich höhere Strom- und Leistungsdichten erreichbar. Durch eine thermische Funktionalisierung der Elektrodenvliese und insbesondere durch eine konsequente Anwendung des „Zero-Gap“-Prinzips, also der Verringerung des Elektrolytraums zwischen Bipolarplatte und Membran, kann die Leistungsfähigkeit des gesamten Setups prinzipiell noch um einiges erhöht werden [89]. Da in der vorliegenden Arbeit jedoch der Vergleich der Membranen untereinander im Mittelpunkt stand und nicht die Maximierung der Zelleistung, wurde auf diese zusätzlichen Bearbeitungsschritte bzw. zusätzlichen Design-Vorgaben zunächst verzichtet.

Der Vergleich mit Ergebnissen anderer Forschungsgruppen, welche sich auf die handelsüblichen VYCOR®-Gläser stützen, zeigt eine gute Vergleichbarkeit der erhaltenen Daten. So erreichten Fang et al. mit ihrer bereits beschriebenen zylindrischen Zelle (vgl. Kapitel III. C. 1.) unter leicht veränderten Bedingungen annähernd vergleichbare Daten für die Stromdichte in Höhe von  $55 \text{ mA cm}^{-2}$  sowie den CE von 96.9 % [72]. Aber auch Michos et al. fanden mit ihrer flachen Membran ähnlich hohe Werte für den CE von 97.1 % sowie sehr ähnliche Lade- und Entladeverhalten, Selbstentladungscharakteristiken und Langzeitcharakteristika sowohl für Nafion™ 117 als auch für das poröse VYCOR®-Glas [13]. Die beste in dieser Arbeit eingesetzte Membran erreichte jedoch eine mittlere Ladestromdichte von  $54.1 \text{ mA cm}^{-2}$  bei 1.8 V sowie eine mittlere Entladestromdichte von  $71.7 \text{ mA cm}^{-2}$  bei 0.8 V. Weiterhin lag die maximale Leistungsdichte bei  $75.3 \text{ mW cm}^{-2}$  bei einer Entladestromdichte von  $100.1 \text{ mA cm}^{-2}$  und einer Spannung von 752 mV ausgehend von einem SoC von 100 %. Der CE ergibt einen auffallend hohen Wert von 98.1 %. Mit all diesen Daten stellt sich die verwendete Membran **503FD** auch im Vergleich zum wissenschaftlichen Wettbewerb als besonders leistungsfähig dar.

Aus den erhaltenen Ergebnissen lassen sich nun für die unterschiedlichen Modifikationen verschiedene Einsatzszenarien für die porösen Glasmembranen ableiten. Aufgrund der relativ

geringen erreichten Stromdichten und Maximalleistungen kann zunächst die Verwendung der Membranen für einen möglichst kompakten und leistungsstarken Aufbau ausgeschlossen werden. Daher kommt vor allem der Einsatz im Bereich eines stationären Grundlastspeichers mit einer hohen Zahl an jährlichen Betriebsstunden in Betracht. Insbesondere die hohen Coulombschen Wirkungsgrade und niedrigen Selbstentladungsraten erlauben die Anwendung in Langzeitspeichern, beispielsweise für einen Jahreszeitlichen Ausgleich zwischen hoher Elektrizitätserzeugung aus Photovoltaik im Sommer und niedriger Einspeisung im Winter.

Die niedrigen Selbstentladeraten und die potentiell hohe Lebensdauer der Membranen erlauben in Kombination mit dem für die Serientests entwickelten Zellaufbau weiterhin die Anwendung als Sensor für eine dauerhafte Überwachung des Ladungsstandes (SoC). Ein solcher Sensor könnte mittels eines vergleichsweise kleinen parallelen Kreislaufs (Sensorteil) zu einer größeren Anlage (Leistungsteil) geschaltet werden. Der Leistungsteil würde dann konventionell mit Polymermembranen betrieben. Anhand der am Sensor gemessenen Leerlaufspannung kann dann auf den jeweiligen Ladungszustand der Gesamtanlage geschlossen werden, auch wenn der eigentliche Leistungsteil der Anlage zum jeweiligen Zeitpunkt nicht in Betrieb ist.

Im Zuge der dargestellten Untersuchungen haben sich einige neue Fragestellungen ergeben, die noch nicht beantwortet werden können. Hierfür sind zukünftig noch weitere Untersuchungen notwendig. So konnte beispielsweise noch keine quantitative Analyse des Crossovers für die verschiedenen Vanadium-Spezies und die Auswirkungen der verschiedenen Membranmodifikationen hierauf vorgenommen werden. Gezielt sollten hier die folgenden Fragen bearbeitet werden:

Wie hoch ist die Beweglichkeit verschiedener Ionen bei den jeweiligen Membranmodifikationen? Gibt es Vanadium-Spezies, welche die Membranen bevorzugt passieren? Welche Spezies können die Membranen in welchem Maße durchdringen? Wie kommt es auf mikroskopischer Ebene zu den Unterschieden bei den Auswirkungen der Modifikationen? Können diese Daten durch in-situ Messungen erhoben werden?

Zur Beantwortung dieser Fragen könnten Untersuchungen mittels radioaktiver Vanadium-Isotope erfolgen, wie sie bereits von Shirasaki und Yamamura an einer Nafion™ 117-Membran getestet wurden [90]. Hier bietet sich beispielsweise eine zukünftige Zusammenarbeit mit dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e.V., Forschungsstelle Leipzig - Interdisziplinäre Isotopenforschung am Institut für radiopharmazeutische Krebsforschung / Institut für Ressourcenökologie an. So könnte eine Klärung der verschiedenen Einflussfaktoren (Silika-Partikel, Behandlung der Membranen mit verschiedenen Lösungsmitteln) dazu beitragen, die Modifikationen noch deutlich gezielter vorzunehmen. Dadurch wäre eine weitere Parameteroptimierung im Sinne der Leistungssteigerung der Membranen möglich.



## VII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Modifikationen von porösen Glasmembranen auf deren Einsatzmöglichkeiten in Vanadium Redox-Flow Batterien hin untersucht. Mittels eines 3D-Druck-Verfahrens konnte ein Zellaufbau realisiert werden, mit dem es möglich ist, auch längerfristige Tests einzelner Glasmembranen mit definierter Geometrie reproduzierbar vorzunehmen. Sowohl native als auch modifizierte poröse Glasmembranen mit Porendurchmessern im Bereich von 2 nm bis 50 nm und Dicken von 300  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$  wurden hierin elektrochemisch charakterisiert (vgl. Kapitel IV). Die Modifikationen der Porenoberflächen umfassten die chemische Anbindung von Sulfonsäuregruppen, Propyl- *N, N, N*-Trimethyl-Ammoniumgruppen und Propylpyridiniumgruppen (vgl. Kapitel III). Als besonders leistungsfähig im Sinne hoher erreichbarer Stromdichten haben sich Membranen mit großen Porendurchmessern und somit auch hoher Porosität herausgestellt. Dies wirkt sich jedoch nachteilig auf die Selbstentladungscharakteristik und insbesondere auf die Selektivität der Membranen aus (vgl. Kapitel V).

Eine Auswertung mittels eines eigens entwickelten Punktesystems ergibt die beste Performance für poröse Glasmembranen mit geringer Dicke von 300  $\mu\text{m}$ , bei einem mittleren Porendurchmesser zwischen 5 nm und 10 nm und im Porensystem eingelagerten Silika-Partikeln. Dies entspricht dem Membrantyp **503FD**. Mit diesem kann eine mittlere Ladestromdichte von 54.1  $\text{mA cm}^{-2}$  bei 1.8 V sowie eine mittlere Entladestromdichte von 71.7  $\text{mA cm}^{-2}$  bei 0.8 V erreicht werden. Die maximale Leistungsdichte wird mit 75.3  $\text{mW cm}^{-2}$  bei einer Entladestromdichte von 100.1  $\text{mA cm}^{-2}$  und einer Spannung von 752 mV ausgehend von einem SoC von 100 % erreicht. Weiterhin ist es mittels einer solchen Membran möglich, einen sehr hohen Coulombschen Wirkungsgrad (CE) von 98.1 % zu erreichen. Eine weitere Oberflächenmodifikation bewirkt bei diesem Membrantyp keine Verbesserung der Leistungsfähigkeit. Die Oberflächen-Modifizierungen können zwar zur Vermeidung der Selbstentladung der Batterie durch Kationen-Crossover beitragen, jedoch leiden die weiteren elektrochemischen Kenndaten hierunter deutlich. In Anbetracht des erheblichen Mehraufwandes kann somit bei der genannten Membrankonfiguration auf diese verzichtet werden (vgl. Kapitel VI).

Insgesamt liegt die Leistungsfähigkeit der untersuchten porösen Glasmembranen und deren Modifikationen noch deutlich unterhalb der des Referenzsystems Nafion™ 117. Dies ist vor allem auf die relativ geringe Porosität der PGs zurückzuführen. Sollte es zukünftig gelingen, großflächige, dünne und stabile Membranen mit hoher Porosität bei gleichzeitig niedrigen Porendurchmessern im Bereich unterhalb von 10 nm kostengünstig herzustellen, könnte die Langlebigkeit und Alterungsbeständigkeit der porösen Glasmembranen sowie die große Vielfalt der möglichen chemischen Oberflächen-Modifikationen zu deutlichen Leistungs- und Effizienzgewinnen führen. Somit können poröse Glasmembranen perspektivisch eine reale Konkurrenz zu den heute noch in VFB weit verbreiteten Polymermembranen werden.

Das große Potential poröser Gläser für elektrochemische Anwendungen muss zwar noch in weitergehenden Studien erschlossen werden. Ihr großer Vorteil liegt hier vor allem darin, dass ihre elektrochemischen Eigenschaften durch chemische Modifikationen gezielt an verschiedenste Einsatzszenarien angepasst werden können. Zusammenfassend ist jedoch festzustellen, dass poröse Glasmembranen durch ihre chemische Beständigkeit und elektrochemische Leistungsfähigkeit sehr gute Voraussetzungen für einen langfristigen Einsatz unter den harschen Bedingungen der Redox-Flow Batterien liefern und sich somit verschiedenste Einsatzmöglichkeiten in diesen Systemen bieten.

## VIII. Ausblick

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel VII angedeutet, ergeben sich für die technische Anwendung der porösen Glasmembranen in Vanadium Redox-Flow Batterien einige Herausforderungen im Spannungsfeld zwischen möglichst geringer Membrandicke, großer aktiver Fläche, hoher Porosität, geringer Porengröße und verschiedener Oberflächenmodifikationen. Hierfür gilt es zukünftig technisch-technologische Lösungen zu finden.

Angesichts der derzeit noch relativ hohen Bruchanfälligkeit der Membranen müssen für die Anwendung auf größeren aktiven Flächen Lösungen gefunden werden, wie die mechanische Stabilität erhöht oder unterstützt werden kann, ohne dabei die Leitfähigkeit zu sehr einzuschränken. Durch eine Erhöhung der Membrandicke kann zwar die mechanische Stabilität deutlich erhöht werden. Gleichzeitig erhöht sich hierdurch auch die von den Protonen zu durchdringende Kanallänge und somit der Membranwiderstand. Da auch andere Ionen - insbesondere die verschiedenen Vanadiumspezies - diese zusätzliche Strecke überwinden müssen, wäre hier eine zusätzliche Trennwirkung analog des Verfahrens der Chromatographie und somit eine weitere Verringerung des Crossovers zu erwarten.

Eine Verringerung der Porosität würde voraussichtlich zu einer erhöhten strukturellen Integrität der Membranen führen. Da dies mit einer weiteren Verringerung des Leitungsquerschnittes einhergeht, kann eine solche Maßnahme jedoch nur bei Akzeptanz weiterhin verringerter Leistungsdaten erfolgen.

Ein anderer Ansatz kann durch das Anbringen einer Stützstruktur an der Oberfläche der Membranen verfolgt werden. Hier ist beispielsweise eine Gitterstruktur aus mehreren aneinander gesetzten Rahmen denkbar, wie sie in den Membranträgern oberhalb der Glasmembranen eingesetzt werden (vgl. Abb. 13 a) in Kapitel IV. B). Eine solche Struktur könnte zusätzlich die Wirkung eines „turbulence promoters“ entfalten, wie sie vor allem in größeren Zellen bereits Einsatz für eine bessere Durchmischung des Elektrolyten entlang der Membranoberfläche finden [91].

Die vielfältigen Geometrien poröser Gläser und der Einsatz von 3D-Druck-Verfahren zur Herstellung der Reaktionszellen ermöglichen einen individualisierten Zellaufbau, der an die verschiedensten räumlichen Gegebenheiten bei der Anwendung angepasst werden kann.

In der vorliegenden Arbeit konnte die prinzipielle Eignung poröser Glasmembranen mit verschiedenen Porensystemen und Oberflächenmodifikationen im System der Vanadium Redox-Flow Batterie gezeigt werden. Ein weiterführender Ansatz wäre der Einsatz der PGs in anderen Redox-Systemen. Beispielsweise kann bei Verwendung organischer Redoxpartner auf große Moleküle bis hin zu Polymerketten zurückgegriffen werden [92]. In solchen Fällen können die Porendurchmesser der PGs gezielt so angepasst werden, dass die Rumpf-Ionen der jeweiligen Redoxpaare vollständig zurück gehalten werden, so dass Crossover-Effekte rein sterisch ausgeschlossen sind. Die hohe chemische Beständigkeit der PGs erlaubt dabei den Einsatz verschiedener organischer Lösungsmittel oder/und ionischer Flüssigkeiten als Leitmedien. Hierdurch kann eine erheblich größere Bandbreite der elektrochemischen Spannungsreihe ausgenutzt werden.

## VIII. Ausblick

Erst kürzlich haben Schadeck et al. gezeigt, dass mikroporöse Mikro-Glasplättchen hervorragend als Separator in Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen Elektrolyten geeignet sind. Hierbei zeichneten sie sich durch eine besonders hohe nutzbare Kapazität bei hohen Stromdichten und eine gute elektrische Leitfähigkeit aus [93].

Auch hier steht zusätzlich die Möglichkeit der Modifikation der Porenoberfläche hinsichtlich einer hohen Leitfähigkeit der jeweiligen Leit-Ionen zur Verfügung. Aufgrund ihrer Löslichkeit, bis hin zur vollständigen Zerstörung, kommt ein Einsatz von Polymermembranen in solchen Umgebungen oftmals nicht in Frage.

Durch ihre hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität in verschiedenen aciden Medien und vor dem Hintergrund einer großen Bandbreite weiterer möglicher Modifikationen, haben sich poröse Glasmembranen als ein vielversprechendes Material im Einsatz in der Vanadium Redox-Flow Batterie erwiesen. Die guten Leistungsdaten im Sinne hoher Ionenleitfähigkeit, hoher Coulombscher Wirkungsgrade und eines niedrigen Crossovers zeigen ihr großes Potential für verschiedenste elektrochemische Anwendungen, auch über den Bereich von Redox-Flow Batterien hinaus. Dadurch können poröse Glasmembranen zukünftig einen wertvollen Beitrag zur Speicherung und Nutzung erneuerbarer Energien leisten und somit die nachhaltige Entwicklung im Bereich der weltweiten Energieversorgung fördern.

## IX. Danksagung

Mein Dank gilt Allen, die mich während meiner Studien unterstützt haben:

Zuallererst meiner Mutter, die mir mein Studium ermöglicht und während dieser Zeit mich in Allem unterstützt hat, auch wenn es mal wieder etwas länger gedauert hat.

Meinem Vater danke ich dafür, dass er mich auf seine ganz eigene Art dazu motiviert hat, eine Promotion anzustreben.

Ich danke meinen wissenschaftlichen Wegbegleitern, insbesondere den Herren Professoren Dirk Enke (Universität Leipzig) und Ulrich Kunz (Technische Universität Clausthal) für die jahrelange gute und enge persönliche Betreuung, die immer Freiräume und Ideen im Sinne einer sehr fruchtbaren Zusammenarbeit ließ. Weiterhin meinen Kolleginnen und Kollegen vom Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik (TU Clausthal), wie auch dem Institut für Technische Chemie für die angenehme und aufrichtige Zusammenarbeit.

Meinen Freunden danke ich für die gute Zeit und den einen oder anderen guten Ratschlag in allen möglichen Lebenslagen!

Meiner Familie danke ich für all die vielen Jahre und die Liebe, die mich doch immer wieder eingefangen hat.

Schließlich danke ich meiner lieben Frau. Sie ist mir in den letzten vier Jahren ein Stern geworden, der meinen Lebensweg in eine ganz andere, aber immer genau die richtige Richtung führt!

## X. Literaturverzeichnis

- [1] <https://www.overshootday.org/about-earth-overshoot-day>; Earth Overshoot Day, Global Footprint Network, abgerufen am 14.01.2019.
- [2] Hauff V.;  
Unsere gemeinsame Zukunft. Der Brundtland-Bericht der Weltkommission für Umwelt und Entwicklung;  
Eggenkamp Verlag; 2. Auflage, Greven; 1999; ISBN 3-923166-16-8; S. 46.
- [3] <https://www.iea.org/weo/weo2018/secure>;  
World Energy Outlook 2018, International Energy Agency; abgerufen am 29.08.2019.
- [4] [http://www.danielaleitner.de/wp-content/uploads/2016/06/bild\\_der\\_wissenschaft\\_sonderheft\\_stromspeicher\\_energiespeicher\\_im\\_vergleich\\_%C2%A9\\_daniela\\_leitner.jpg.jpg](http://www.danielaleitner.de/wp-content/uploads/2016/06/bild_der_wissenschaft_sonderheft_stromspeicher_energiespeicher_im_vergleich_%C2%A9_daniela_leitner.jpg.jpg);  
bdw-Grafik; Daniela Leitner; Quelle: M. Sterner (OTH Regensburg), abgerufen am 14.01.2019.
- [5] Skyllas-Kazacos, M.; Rychcik, M.; Robins, R. G.; Fane, A. G.; Green, M.A.  
New All-Vanadium Redox Flow Cell;  
Journal of the Electrochemical Society, 133; 1986; S. 1057-1058.
- [6] Minke, C.;  
Techno-ökonomische Modellierung und Bewertung von stationären Vanadium-Redox-Flow-Batterien im industriellen Maßstab;  
Schriftenreihe des Energie-Forschungszentrums Niedersachsen, Band 40, Cuvillier Verlag; 1. Auflage, Göttingen; 2016; ISBN 978-3-7369-9308-2; S. 51-67.
- [7] Janowski F.; Heyer W.;  
Poröse Gläser - Herstellung, Eigenschaften und Anwendung;  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; 1. Auflage, Leipzig; 1982; VLN 152-915/66/82; S. 15-21 .
- [8] Kikukawa, T.; Kuraoka, K.; Kawabe, K.; Yasuda, K.; Hirao, K.; Yazawa, T.;  
Preparation of an Organic-Inorganic Hybrid Ionic Conductive Material with Thermal and Chemical Stability;  
Journal of the American Ceramic Society, 87, 3; 2004; S. 504-506.
- [9] Auler, L. M. L. A.; Silva, C. R.; Collins, K. E., Collins, C. H.;  
New stationary phase for anion-exchange chromatography;  
Journal of Chromatography A, 1073; 2005; S. 147-153.
- [10] Tien, P.; Chau, L. K.; Shieh, Y. Y.; Lin, W. C.; Wie, G. T.;  
Anion-Exchange Material with pH-Switchable Surface Charge Prepared by Sol-Gel Processing of an Organofunctional Silicon Alkoxide;  
Chemistry of Materials, 13; 2001; S. 1124 - 1130.

## X. Literaturverzeichnis

- [11] Janowski F.; Heyer W.;  
Poröse Gläser - Herstellung, Eigenschaften und Anwendung;  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; 1. Auflage, Leipzig; 1982; VLN 152-915/66/82;  
S. 62-70 .
- [12] [https://www.schott.com/advanced\\_optics/german/products/wafers-and-thin-glass/glass-wafer-and-substrates/ultra-thin-glass/index.html](https://www.schott.com/advanced_optics/german/products/wafers-and-thin-glass/glass-wafer-and-substrates/ultra-thin-glass/index.html);  
Ultra-Thin Glass for Electronics Applications; Product Information, Schott AG; abgerufen am 14.01.2019.
- [13] Michos, I.; Cao, Z.; Xu, Z.; Jing, W.; Dong, J.;  
Investigations on a Mesoporous Glass Membrane as Ion Separator for a Redox Flow Battery;  
Batteries, 5, 6; 2019; S. 1-24.
- [14] <https://erdgasspeicher.de/de/erdgasspeicher/erdgasspeicher.html>;  
Erdgasspeicher; INES - Initiative Erdgasspeicher e. V.; abgerufen am 14.01.2019.
- [15] <https://www.erdgas.info/erdgas-mobil/erdgas-als-kraftstoff/lng-als-kraftstoff>;  
LNG – Flüssiges Erdgas für lange Strecken; Zukunft Erdgas e. V.; abgerufen am 14.01.2019.
- [16] <https://www.greenpeace-energy.de/privatkunden/windgas.html>;  
Ökogas für die Energiewende: Windgas; Greenpeace Energy eG; abgerufen am 14.01.2019.
- [17] <https://www.erdgas.info/energie/erneuerbares-erdgas/power-to-gas/synthetisches-erdgas>  
Synthetisches Erdgas – Antrieb aus der Kraft der Natur; Zukunft Erdgas e. V.; abgerufen am 14.01.2019.
- [18] [http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?query=BOOKMARK\\_DS-053532\\_QID\\_2376BF7A\\_UID\\_-3F171EB0&layout=TIME,C,X,0;GEO,L,Y,0;UNIT,L,Z,0;PRODUCT,L,Z,1;INDIC\\_NRG,L,Z,2;INDICATORS,C,Z,3;&zSelection=DS-053532INDIC\\_NRG,16\\_107136;DS-053532PRODUCT,6000;DS-053532UNIT,GWH;DS-053532INDICATORS,OBS\\_FLAG;&rankName1=PRODUCT\\_1\\_2\\_-1\\_2&rankName2=INDIC-NRG\\_1\\_2\\_-1\\_2&rankName3=INDICATORS\\_1\\_2\\_-1\\_2&rankName4=UNIT\\_1\\_2\\_-1\\_2&rankName5=TIME\\_1\\_0\\_0\\_0&rankName6=GEO\\_1\\_2\\_0\\_1&sortC=ASC\\_1\\_FIRST&rStp=&cStp=&rDCh=&cDCh=&rDM=true&cDM=true&footnes=false&empty=false&wai=false&time\\_mode=NONE&time\\_most\\_recent=false&lang=DE&cfo=%23%23%23.%23%23%23%2C%23%23%23](http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?query=BOOKMARK_DS-053532_QID_2376BF7A_UID_-3F171EB0&layout=TIME,C,X,0;GEO,L,Y,0;UNIT,L,Z,0;PRODUCT,L,Z,1;INDIC_NRG,L,Z,2;INDICATORS,C,Z,3;&zSelection=DS-053532INDIC_NRG,16_107136;DS-053532PRODUCT,6000;DS-053532UNIT,GWH;DS-053532INDICATORS,OBS_FLAG;&rankName1=PRODUCT_1_2_-1_2&rankName2=INDIC-NRG_1_2_-1_2&rankName3=INDICATORS_1_2_-1_2&rankName4=UNIT_1_2_-1_2&rankName5=TIME_1_0_0_0&rankName6=GEO_1_2_0_1&sortC=ASC_1_FIRST&rStp=&cStp=&rDCh=&cDCh=&rDM=true&cDM=true&footnes=false&empty=false&wai=false&time_mode=NONE&time_most_recent=false&lang=DE&cfo=%23%23%23.%23%23%23%2C%23%23%23;);  
Versorgung, Umwandlung, Verbrauch - Elektrizität - jährliche Daten; Europäische Kommission – eurostat; abgerufen am 29.08.2019.
- [19] [https://www.dlr.de/Portaldata/1/Resources/standorte/stuttgart/Broschuere\\_ADELE\\_1\\_.pdf](https://www.dlr.de/Portaldata/1/Resources/standorte/stuttgart/Broschuere_ADELE_1_.pdf);  
Flugblatt zum Adiabaten Druckluftspeicher für die Elektrizitätserzeugung – ADELE; RWE Power AG; abgerufen am 10.12.2018.
- [20] <http://beaconpower.com/carbon-fiber-flywheels>;  
Carbon Fiber Flywheels; Beacon Power LLC; abgerufen am 29.08.2019.

## X. Literaturverzeichnis

- [21] <http://beaconpower.com/hazle-township-pennsylvania>;  
Hazle Township, Pennsylvania; Beacon Power LLC; abgerufen am 29.08.2019.
- [22] <https://evh.de/privatkunden/waerme/fernwaerme/zukunftsspeicher>;  
Energiewende wird sichtbar - Energie- und Zukunftsspeicher auf den Weg gebracht;  
Stadtwerke Halle GmbH; abgerufen am 29.08.2019.
- [23] Trueb, L. F.; Rüetschi, P.;  
Batterien und Akkumulatoren: mobile Energiequellen für heute und morgen;  
Springer; 1. Auflage, Berlin; 1998; ISBN 3-540-62997-1; S. 163-173.
- [24] Lenz, E.;  
Ueber die Bestimmung der Richtung der durch elektrodynamische Vertheilung erregten  
galvanischen Ströme;  
Annalen der Physik und Chemie, Band 107, 31; 1834; S. 483–494.
- [25] Schwaigerer, F.; Sailer, B.; Glaser, J.; Meyer, H. J.;  
Strom eiskalt serviert: Supraleitfähigkeit;  
Chemie in unserer Zeit, Band 36, 2, WILEY-VCH Verlag GmbH; 2. Auflage, Weinheim; 2002;  
ISSN: 1527-3781; S. 108–124.
- [26] König, W.;  
Ein Galvanisches Element aus der Partherzeit?;  
Forschungen und Fortschritte, 14, Akademie Verlag; Berlin; 1938; S. 8–9.
- [27] Volta, A.;  
On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds;  
Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. 90; 1800; S. 403-431.
- [28] Trueb, L. F.; Rüetschi, P.;  
Batterien und Akkumulatoren: mobile Energiequellen für heute und morgen;  
Springer; 1. Auflage, Berlin; 1998; ISBN 3-540-62997-1; S. 22.
- [29] Leclanché, G.;  
une pile à oxyde insoluble  
Französisches Patent Nr. 71 865; erteilt 1866.
- [30] Kurzweil, P.;  
Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery – The genesis of the first practical  
rechargeable battery;  
Journal of Power Sources, 195; 2010; S. 4424-4434.
- [31] Trueb, L. F.; Rüetschi, P.;  
Batterien und Akkumulatoren: mobile Energiequellen für heute und morgen;  
Springer; 1. Auflage, Berlin; 1998; ISBN 3-540-62997-1; S. 24-28.

## X. Literaturverzeichnis

- [32] Planté, G.;  
Neue secundäre Säule von großer Wirksamkeit;  
Annalen der Physik und Chemie, Band 185, 109; 1860; S. 655-656.
- [33] Sinsteden, W. J.;  
Versuche über den Grad der Continuität und die Stärke des Stroms eines größeren magneto-  
elektrischen Rotations-Apparats und über die eigenthümliche Wirkung der Eisendrahtbündel  
in den Inductionsrollen dieser Apparate;  
Annalen der Physik und Chemie, Band 168, 92; 1854; S. 1-21.
- [34] Trueb, L. F.; Rüetschi, P.;  
Batterien und Akkumulatoren: mobile Energiequellen für heute und morgen;  
Springer; 1. Auflage, Berlin; 1998; ISBN 3-540-62997-1; S. 75-77 & 91.
- [35] Trueb, L. F.; Rüetschi, P.;  
Batterien und Akkumulatoren: mobile Energiequellen für heute und morgen;  
Springer; 1. Auflage, Berlin; 1998; ISBN 3-540-62997-1; S. 113-123.
- [36] <https://elife.vattenfall.de/zukunft/stromspeicher-alte-batterien-elektroautos>;  
Stromspeicher der Zukunft? Alte Batterien aus Elektroautos; Vattenfall Europe Sales GmbH;  
abgerufen am 29.08.2019.
- [37] <https://www.zfk.de/mobilitaet/e-mobilitaet/artikel/volle-ladung-in-15-minuten-2018-12-14>;  
Volle Ladung in 15 Minuten; ZfK Zeitung für kommunale Wirtschaft; abgerufen am  
29.08.2019
- [38] Trueb, L. F.; Rüetschi, P.;  
Batterien und Akkumulatoren: mobile Energiequellen für heute und morgen;  
Springer; 1. Auflage, Berlin; 1998; ISBN 3-540-62997-1; S. 77 & 111.
- [39] Marx, F.;  
Verfahren zum Aufspeichern elektrischer Energie;  
Kaiserliches Patentamt, Patentschrift Nr. 55193; erteilt 1891.
- [40] Nernst, W.;  
Brennstoffelement mit unangreifbaren Elektroden;  
Kaiserliches Patentamt, Patentschrift Nr. 264026; erteilt 1913.
- [41] Kangro, W.;  
Verfahren zur Speicherung von Energie;  
Deutsches Patentamt, Patentschrift Nr. 914264; erteilt 1954.
- [42] Thaller, L. H.;  
Electrically rechargeable Redox Flow Cell;  
United States Patent 3,996,064; erteilt 1976.
- [43] Leung, P.; Li, X.; Ponce de Leon, C.; Berlouis, L.; Low, C. T. J.; Walsh, F. C.;  
Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy



## X. Literaturverzeichnis

- storage;  
RSC advances, 2; 2012; S. 10125-10156
- [44] Trueb, L. F.; Rüetschi, P.;  
Batterien und Akkumulatoren: mobile Energiequellen für heute und morgen;  
Springer; 1. Auflage, Berlin; 1998; ISBN 3-540-62997-1; S. 159-162.
- [45] Reif, K.;  
Batterien, Bordnetze und Vernetzung;  
Vieweg + Teubner, 1. Auflage, Wiesbaden; 2010; ISBN 978-3-8348-1310-7; S. 26.
- [46] Park, M.; Ryu, J.; Wang, W.; Cho, J.;  
Material design and engineering of next-generation flow-battery technologies;  
Nature Reviews Materials, 2, 16080; 2016;
- [47] Vanadium Electrolyte Solution 1.6 M, GfE Article No. 2012 114, Produktdatenblatt;  
GfE Metalle und Materialien GmbH; 2016
- [48] Parasuraman, A.; Lim, T.M.; Menictas, C.; Skyllas-Kazacos, M.;  
Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications;  
Electrochimica Acta 101; 2013; S. 27-40.
- [49] Wiedemann, E.; Heintz, A.; Lichtenthaler, R.N.;  
Transport properties of vanadium ions in cation exchange membranes: Determination of  
diffusion coefficients using a dialysis cell;  
Journal of Membrane Science, 141, 2; 1998; S. 215-221.
- [50] Sukkar, T.; Skyllas-Kazacos, M.;  
Modification of membranes using polyelectrolytes to improve water transfer properties in  
the vanadium redox battery;  
Journal of Membrane Science, 222, 1-2; 2003; S. 249-264.
- [51] Schwenzer, B.; Zhang, J.; Kim, S.; Li, L.; Liu, J.; Yang, Z. G.;  
Membrane Development for Vanadium Redox Flow Batteries;  
CHEMSUSCHEM 4, 10; 2011; S. 1388-1406.
- [52] Schafner, K.; Becker, M.; Turek, T.;  
Capacity balancing for vanadium redox flow batteries through electrolyte overflow;  
Journal of Applied Electrochemistry 48; 2018; S. 639-649.
- [53] <https://www.ict.fraunhofer.de/de/komp/ae/RFBWind.html>;  
Großprojekt „RedoxWind“; Fraunhofer Institut für Chemische Technologie; abgerufen am  
30.08.2019.
- [54] [https://tech.nikkeibp.co.jp/dm/atclen/news\\_en/15mk/010500287/?ST=msbe](https://tech.nikkeibp.co.jp/dm/atclen/news_en/15mk/010500287/?ST=msbe);  
60MWh Redox Flow Battery Starts Operations to Deal With Renewable Energy; Nikkei  
Business Publications, Inc.; abgerufen am 30.08.2019.

## X. Literaturverzeichnis

- [55] <https://voltstorage.com/voltstorage-smart-stromspeicher/>;  
Voltstorage Smart; VoltStorage GmbH; abgerufen am 30.08.2019.
- [56] <https://www.volterion.com/systeme-2/>;  
powerRFB; Volterion GmbH; abgerufen am 30.08.2019.
- [57] Melin, T.; Rautenbach, R.;  
Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung;  
Springer; 3. Auflage, Berlin; 2007; ISBN 3-540-00071-2; S. 1-8.
- [58] Behr, A.; Agar, D. W.; Jörisen, J.; Vorholt, A. J.;  
Einführung in die Technische Chemie;  
Springer; 2. Auflage, Berlin; 2016; ISBN 978-3-662-52855-6; S. 257-264
- [59] Melin, T.; Rautenbach, R.;  
Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung;  
Springer; 3. Auflage, Berlin; 2007; ISBN 3-540-00071-2; S. 20-22.
- [60] Melin, T.; Rautenbach, R.;  
Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung;  
Springer; 3. Auflage, Berlin; 2007; ISBN 3-540-00071-2; S. 22-47.
- [61] Melin, T.; Rautenbach, R.;  
Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung;  
Springer; 3. Auflage, Berlin; 2007; ISBN 3-540-00071-2; S. 47-54.
- [62] Slade, S.; Campbell, S. A.; Ralph, T. R.; Walsh, F. C.;  
Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes;  
Journal of the Electrochemical Society, 149, 12; 2002; S. A1556-A1564.
- [63] [https://www.chemours.com/Nafion/en\\_US/index.html](https://www.chemours.com/Nafion/en_US/index.html)  
Nafion™ Membranes and Dispersions; The Chemours Company FC, LLC; abgerufen am 30.08.2019.
- [64] Mauritz, K. A.; Moore, R. B.;  
State of understanding Nafion;  
Chemical Reviews 104, 10; 2004; S. 4535-4585.
- [65] Chae, I. S.; Luo, T.; Moon, G. H.; Ogieglo, W.; Kang, Y. S.; Wessling, M.;  
Ultra-High Proton/Vanadium Selectivity for Hydrophobic Polymer Membranes with Intrinsic Nanopores for Redox Flow Battery;  
Advanced Energy Materials, 6, 1600517; 2016; S. 1-6.
- [66] Mögelin, H.; Barascu, A.; Krenkel, S.; Enke, D.; Turek, T.; Kunz, U.;  
Effect of the Pore Size and surface modification of porous glass membranes on vanadium redox-flow battery performance;  
Journal of Applied Electrochemistry, 48, 6; 2018; S. 651-662.

## X. Literaturverzeichnis

- [67] Janowski F.; Heyer W.;  
Poröse Gläser - Herstellung, Eigenschaften und Anwendung;  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; 1. Auflage, Leipzig; 1982; VLN 152-915/66/82;  
S. 55-57
- [68] Janowski F.; Heyer W.;  
Poröse Gläser - Herstellung, Eigenschaften und Anwendung;  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; 1. Auflage, Leipzig; 1982; VLN 152-915/66/82;  
S. 28.
- [69] Janowski F.; Heyer W.;  
Poröse Gläser - Herstellung, Eigenschaften und Anwendung;  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; 1. Auflage, Leipzig; 1982; VLN 152-915/66/82;  
S. 61
- [70] Janowski, F.;  
Anwendung poröser Gläser in der Verfahrenstechnik bietet ein sehr großes Potential;  
Maschinenmarkt, 99; 1993; S. 28-33.
- [72] Gelb, L. D.; Gubbins, K. E.;  
Pore Size Distributions in Porous Glasses: A Computer Simulation Study;  
Langmuir 15; 1999; S. 305-308.
- [72] Fang, B.; Wie, Y.; Arai, T.; Iwasa, S.; Kumagai, M.;  
Development of a novel redox flow battery for electricity storage system;  
Journal of Applied Electrochemistry, 33; 2003; S. 197-203.
- [73] Lyubavin, M. V.; Gavronskaya, Yu. Yu.; Pak, V. N.;  
Electrical Conductivity of Porous Glasses Saturated with Sulfuric Acid Solutions;  
Russian Journal of Applied Chemistry, 81, 6; 2008; S. 1071-1073.
- [74] Ioroi, T.; Kuraoka, K.; Yasuda, K.; Yazawa, T.; Miyazaki, Y.;  
Surface-Modified Nanopore Glass Membrane as Electrolyte for DMFCs;  
Electrochemical and Solid-State Letters, 7,11; 2004; S. A394-A396.
- [75] Cortes, J.; Araya, P.;  
The Dubinin-Radushkevich-Kaganer equation;  
Journal of the Chemical Society, Faraday Transitions 1, 82; 1986; S. 2473-2479.
- [76] Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E.;  
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers;  
Journal of the American Chemical Society, 60, 2; 1938; S. 309-319.
- [77] Ravikovitch, P. I.; Haller, G. L.; Neimark, A. V.;  
Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of  
nanoporous catalysts;  
Advances in Colloid and Interface Science, 76-77; 1998; S. 203-226.

## X. Literaturverzeichnis

- [78] Washburn, E. W.;  
Note on a Method of determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material;  
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 7, 4; 1921;  
S. 115.
- [79] Somieski, B.;  
Positronenlebensdauerspektroskopie an mechanisch geschädigten Eisenlegierungen;  
<http://positron.physik.uni-halle.de/Thesis/Diss-Somieski.pdf>;  
Dissertation; 1996; Saarbrücken.
- [80] Beckhoff, B.; Kanngießer, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolff, H.;  
Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis;  
Springer; 1. Auflage, Berlin; 2006; ISBN 978-3-540-28603-5; S. 1-31.
- [81] Schwedt, G.; Schmidt, T. C.; Schmitz, O. J.;  
Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis;  
WILEY-VCH; 3. Auflage, Weinheim; 2016; ISBN 978-3-527-34082-8; S. 256-258.
- [82] Bienz, S.; Laurent, B.; Fox, T.; Meier, H.;  
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie;  
Georg Thieme; 9. Auflage, Stuttgart; 2016; ISBN 978-3-13-576109-1; S. 38-45.
- [83] Schwedt, G.; Schmidt, T. C.; Schmitz, O. J.;  
Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis;  
WILEY-VCH; 3. Auflage, Weinheim; 2016; ISBN 978-3-527-34082-8; S. 308-319.
- [84] Mohammadi-Jam, S.; Waters, K. E.;  
Inverse gas chromatography applications: A review;  
Advances in Colloid and Interface Sciences 212; 2014; S. 21-44.
- [85] McCall, D.W.; Douglass, D. C.; Anderson, E. W.;  
Self-diffusion studies by means of nuclear magnetic resonance spin-echo techniques;  
Berichte der Bunsengesellschaft Physikikalische Chemie, 67, 3; 1963; S. 336-340.
- [86] Simon, B.;  
Structure determination of the active center in the integral membrane protein bacteriorhodopsin and development of methods for calculating the effect of pulsed field gradients on high-resolution NMR spectra;  
<http://webdoc.sub.gwdg.de/ebook/diss/2003/fu-berlin/2000/134/index.html>  
Dissertation; 2000; Berlin.
- [87] Arenas, L. F.; Walsh, F. C.; Ponce de León, C.;  
3D-printing of redox flow batteries for energy storage: a rapid prototype laboratory cell;  
Journal of Solid State Science and Technology 4; 2015; S. 3080–3085.
- [88] Product Bulletin P-12 Nafion™ N115, N117, N1110; Ion Exchange Materials; Extrusion Cast Membranes; The Chemours Company FC, LLC; 2016.

## X. Literaturverzeichnis

- [89] Aaron, D. S.; Liu, Q.; Tang, Z.; Grim, G. M.; Papandrew, A. B.; Turhan, A.; Zawodzinski, T. A.; Mench, M. M.;  
Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture;  
Journal of Power Sources, 206; 2012; S. 450-453.
- [90] Shirasaki, K.; Yamamura, T.;  
Direct observation of vanadium ion permeation behavior through Nafion 117 using  $^{48}\text{V}$  radiotracer for all-vanadium redox flow battery;  
Journal of Membrane Science, 592; 2019; S. 117367.
- [91] Colli, A. N.; Bisang, J. M.;  
Evaluation of the hydrodynamic behaviour of turbulence promoters in parallel plate electrochemical reactors by means of the dispersion model;  
Electrochimica Acta 56; 2011; S. 7312-7318.
- [92] Janoschka, T.; Martin, N.; Martin, U.; Friebe, C.; Morgenstern, S.; Hiller, H.; Hager, M. D.; Schubert, U. S.;  
An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials;  
Nature, 527, 5; 2015; S. 78-81.
- [93] Schadeck, U.; Kyrgyzbaev, K.; Gerdes, T.; Willert-Porada, M.; Moos, R.;  
Porous and non-porous micrometer-sized glass platelets as separators for lithium-ion batteries;  
Journal of Membrane Science 550; 2018; S. 518-525.

## **XI. Abkürzungsverzeichnis**

BET	Brunauer-Emmett-Teller-Gleichung
BPP	Bipolarplatte
CE	Coulomb Efficiency – Coulombscher Wirkungsgrad
CPG	Controlled Pore Glass – poröse Gläser mit kontrolliert einstellbaren Porenweiten
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell – Direkt Methanol-Brennstoffzelle
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy – Diffuse Reflexions Infrarot Fourier Transformations Spektroskopie
DRK	Dubinin-Radushkevich-Kaganer-Gleichung
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EE	Energy Efficiency – Energie-Wirkungsgrad
EIS	Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie
EW	Equivalence Weight - Äquivalenzgewicht
F	Flächenwiderstand
H/V	Wasserstoff/Vanadium-Selektivität – Relatives Verhältnis des Durchtritts an Protonen und Vanadium-Ionen
IGC	Inverse Gaschromatographie
IR	Infrarot
LNG	Liquefied Natural Gas – Verflüssigtes Erdgas
MPP	Maximum Power Point – Punkt maximaler Leistung
NE	Negative Elektrode / Negativer Elektrolyt
NMR	Nuclear Magnetic Resonance – Kernmagnetische Resonanz
P	Punktwert
PE	Positive Elektrode / Positiver Elektrolyt
PFG	Pulsed Field Gradient – Gepulster Feldgradient

## XI. Abkürzungsverzeichnis

PLS	Positronen Lebensdauer Spektroskopie
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million – Teilchen pro Millionen Teilchen („millionstel“)
RFB	Redox Flow-Batterie
SoC	State of Charge – Ladungszustand einer Batterie
VE	Voltage Efficiency - Spannungswirkungsgrad
VFB	Vanadium Redox Flow-Batterie

## XII. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

### Abbildungen

<b>1</b>	Weltweiter Gesamtprimärenergiebedarf, New Policies Scenario nach [3]	<b>1</b>
<b>2</b>	Erzeugung elektrischer Energie (weltweit), Sustainable Development Scenario nach [3]	<b>2</b>
<b>3</b>	Vergleich verschiedener Energiespeicher hinsichtlich ihrer Speicherkapazität und -dauer nach [4]	<b>3</b>
<b>4</b>	Schematischer Aufbau einer Vanadium Redox-Flow Batterie	<b>15</b>
<b>5</b>	Schematische Darstellung der Molekülstruktur des Nafion™-Polymers nach [61]	<b>18</b>
<b>6</b>	Schematische Darstellung des Cluster-Netzwerk-Modells nach [64]	<b>20</b>
<b>7</b>	Dreiphasendiagramm des Systems Na <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> nach [68]	<b>21</b>
<b>8</b>	Darstellung des Modell-Porensystems nach [71]	<b>23</b>
<b>9</b>	Schema der Modifizierung der Oberfläche poröser Glasmembranen mit Sulfonsäuregruppen nach [74]	<b>25</b>
<b>10</b>	Schema der Modifizierung der Oberfläche poröser Glasmembranen mit Trimethylammoniumchloridgruppen nach [10]	<b>25</b>
<b>11</b>	Schema der Modifizierung der Oberfläche poröser Glasmembranen mit Propylpyridiniumgruppen nach [9]	<b>26</b>
<b>12</b>	Schrittweise Herstellung der nativen porösen Glasmembranen und Nomenklatur	<b>34</b>
<b>13</b>	Schematische Darstellung der Messzellen <b>a)</b> für die Vorversuche sowie <b>b)</b> für die Reihentests	<b>36</b>
<b>14</b>	Schematische Darstellung der Membranträger der Serientests <b>a)</b> für poröse Glasmembranen mit Einlage <b>b)</b> für Polymermembranen	<b>38</b>
<b>15</b>	Charakteristische U-j- und p-j-Kennlinien von Nafion™ 117 gemessen in Vorversuchen mit nahezu vollständig geladenem Elektrolyten	<b>40</b>
<b>16</b>	Beispiel eines elektrochemischen Impedanzspektrums (EIS) anhand der Messung der Membran 503FDS sowie der zugehörigen Parameteranpassung (Fit)	<b>42</b>
<b>17</b>	Ersatzschaltbild für die Parameteranpassung (Fit)	<b>42</b>
<b>18</b>	Stickstoffsorptionsisothermen (links) und Porenweitenverteilungen (rechts) der nativen Membranen <b>045</b> (oben), <b>505FD</b> (mitte) und <b>505</b> (unten)	<b>48</b>
<b>19</b>	Porenweitenverteilungen aus Stickstoffsorptionsmessungen - links der nativen Membranen <b>045</b> (oben), <b>505</b> (unten) und rechts der mit Propylpyridiniumgruppen modifizierten Membranen <b>045P</b> (oben) und <b>505P</b> (unten)	<b>49</b>
<b>20</b>	Porenweitenverteilungen aus PLS der verschiedenen Membranmodifikationen der <b>045</b> Serie	<b>50</b>
<b>21</b>	Polarisationskurven bei einem SoC von 90 % aus Vorversuchen an einer Membran mit Porendurchmesser von 10 nm ( <b>PG10</b> , links) und einer <b>503FD</b> -Membran (rechts) sowie der Referenz Nafion™ 117	<b>52</b>
<b>22</b>	Polarisationskurven und daraus resultierende Leistungsdichten aus Vorversuchen bei einem SoC von 100 % einer <b>503FD</b> -Membran im Vergleich mit Nafion™ 117	<b>53</b>
<b>23</b>	Polarisationskurven und daraus resultierende Leistungsdichten aus Serienversuchen bei einem SoC von 100 % aller untersuchten Membranen im Vergleich mit Nafion™ 117	<b>55</b>



## XII. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

<b>24</b>	Elektrochemische Impedanzspektren aus Serienversuchen bei einem SoC von 50 % aller untersuchten Membranen im Vergleich mit Nafion™ 117	<b>56</b>
<b>25</b>	Selbstentladungscharakteristiken ab einem SoC von etwa 100 % der in Vorversuchen untersuchten Membranen <b>045</b> und <b>505</b> im Vergleich mit Nafion™ 117	<b>58</b>
<b>26</b>	Selbstentladungscharakteristiken ab einem SoC von etwa 50 % der untersuchten Membranen und deren Modifikationen im Vergleich mit Nafion™ 117. Oben links Modifikationen des Membrantyps <b>043</b> , oben rechts des Typs <b>045</b> sowie in der unteren Reihe Membranen mit feindispersem Material <b>503FD</b> (links) und <b>505FD</b> (rechts)	<b>60</b>
<b>27</b>	Stromdichteverteilung beim Laden $j_{Ch}$ und Entladen $j_{Dis}$ (links) und Coulomb-Effizienz (rechts) der nativen Membranen im Vergleich mit Nafion™ 117	<b>61</b>
<b>28</b>	Stromdichteverteilung beim Laden $j_{Ch}$ und Entladen $j_{Dis}$ (links) und Coulomb-Effizienz (rechts) der jeweiligen Membranmodifikationen im Vergleich mit Nafion™ 117	<b>62</b>
<b>29</b>	Langzeitzyklisierungen - links: Stromdichteverteilungen beim Laden (oben) und Entladen (unten) sowie rechts: normierte Ladungsmenge beim Laden (oben) und Entladen (unten) bei ausgewählten Membranmodifikationen im Vergleich mit Nafion™ 117	<b>64</b>
<b>30</b>	CEs im Verlauf der Langzeitzyklisierungen mit ausgewählten Membranmodifikationen im Vergleich mit Nafion™ 117	<b>65</b>

**Tabellen**

<b>1</b>	Systematik der porösen Glasmembranen	<b>35</b>
<b>2</b>	Texturdaten ausgewählter poröser Glasmembranen	<b>49</b>
<b>3</b>	Individuelle flächennormierte Anzahl der Oberflächenspezies mit Kationen- und Anionen-Austauscherfunktion für ausgewählte Membranen mit 500 µm Dicke	<b>51</b>
<b>4</b>	Übersicht der MPPs aus den Polarisationskurven aller ausgewählten Membranmodifikationen sowie deren Verhältnis zur Referenz	<b>54</b>
<b>5</b>	Übersicht der Flächenwiderstände der verschiedenen Membranmodifikationen sowie deren Verhältnis zur Referenz	<b>57</b>
<b>6</b>	Übersicht des täglichen Spannungsabfalls $\Delta U_d$ der verschiedenen Membranmodifikationen sowie deren Verhältnis zur Referenz	<b>59</b>
<b>7</b>	Übersicht der mittleren Stromdichten bei der Ladung ( $j_{ch}$ ), der Entladung ( $j_{dis}$ ) sowie der Zyklus-Ladungswirkungsgrade (CE) der verschiedenen Membranen	<b>63</b>
<b>8</b>	Bewertungsmatrix der Membranen	<b>69</b>

## XIII. Liste der Publikationen des Autors

### Belegarbeiten

Mögelin, H.; Just, A.

**„Herstellung, Charakterisierung und Anwendung ultradünner nanoporöser Glasmembranen“**

2003, Halle, Georg Cantor-Gymnasium, Dokumentation einer Besonderen Lernleistung.

Mögelin, H.

**„Poröse Glasmembranen in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen“**

2011, Clausthal-Zellerfeld, TU Clausthal, Diplomarbeit

### Poster

Mögelin, H.; Barascu, A.; Meyer, R.; Enke, D.; Kunz, U.

**“Application of Porous Glass Membranes in Redox Flow Batteries - Analysis of the Influences of Membrane Thickness, Pore Structure and Surface Modification”**

Poster zur 28. DECHEMA Zeolith-Tagung, Gießen, 2016

Mögelin, H.; Zhong, H.; Barascu, A.; Krenkel, S.; Wassersleben, S.; Enke, D.; Kunz, U.

**“Application of Porous Glass Membranes in Redox Flow Batteries - Influences of Membrane Thickness and Pore Structure”**

Poster zur Electrochemistry, Goslar, 2016

Mögelin, H.; Yao, G.; Barascu, A.; Meyer, R.; Enke, D.; Kunz, U.

**“Application of Porous Glass Membranes in Redox Flow Batteries - Analysis of the Influences of Membrane Thickness, Pore Structure and Surface Modification”**

Poster zum International Flow Battery Forum, Karlsruhe, 2016

Mögelin, H.; Barascu, A.; Krenkel, S.; Wassersleben, S.; Enke, D.; Kunz, U.

**“Effect of Pore Size of Porous Glass Membranes on the Performance of Vanadium Redox-Flow Batteries”**

Poster zur 29. DECHEMA Zeolith-Tagung, Frankfurt/M., 2017

Mögelin, H.; Barascu, A.; Krenkel, S.; Wassersleben, S.; Enke, D.; Kunz, U.

**“Effect of Pore Size of Porous Glass Membranes on the Performance of Vanadium Redox-Flow Batteries”**

Poster zum 11th European Symposium on Electrochemical Engineering, Prag, 2017

**Auszeichnung für “best student presentation”**

Prumbohm, E.; Mögelin, H.; Barascu, A.; Krenkel, S.; Enke, D.; Kunz, U.; Turek, T.

**„Modellierung einer Vanadium Redox-Flow Batterie mit poröser Glasmembran“**

Poster zum GDCh Wissenschaftsforum, Berlin, 2017

## Vorträge

Mögelin, H.; Barascu, A.; Krenkel, S.; Enke, D.; Kunz, U.; Turek, T.

**„Porous Glass Membrane Modifications and their Effects on Redox Flow Battery Performance“**

Vortrag zur 30. DECHEMA Zeolith-Tagung, Kiel, 2018

## Veröffentlichungen in Journalen mit Peer-Review-Prozess

Mögelin, H.; Yao, G.; Zhong, H.; dos Santos, A. R.; Barascu, A.; Meyer, R.; Krenkel, S.;

Wassersleben, S.; Hickmann, T.; Enke, D.; Turek, T.; Kunz, U.

**“Porous glass membranes for vanadium redox-flow battery application - Effect of pore size on the performance”**

Journal of Power Sources 377 (2018) 18-25

[doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.001)

Mögelin, H.; Barascu, A.; Krenkel, S.; Enke, D.; Kunz, U.; Turek, T.

**“Effect of the pore size and surface modification of porous glass membranes on vanadium redox-flow battery performance”**

Journal of Applied Electrochemistry 48 (2018) 651–662

[dx.doi.org/10.1007/s10800-018-1201-7](https://dx.doi.org/10.1007/s10800-018-1201-7)

## **XIV. Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, die Regeln der geltenden Promotionsordnung der TU Clausthal zu kennen und nach bestem Wissen und Gewissen eingehalten zu haben. Ich bin mit einem Promotionsverfahren nach genannter Promotionsordnung einverstanden.

Die vorliegende Dissertation wurde ausschließlich durch mich verfasst. Hierbei wurden keine Textabschnitte oder Angaben von Dritten oder eigenen Prüfungsarbeiten ohne Kennzeichnung übernommen. Alle von mir verwendeten Hilfsmittel und Quellen sind in der Dissertation an entsprechender Stelle angegeben. Weder vor, während noch nach dem Verfahren zur Promotion wurden Dritten unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Vermittlungstätigkeiten oder für die inhaltliche Ausarbeitung der Dissertation erbracht.

Die vorliegende Dissertation wurde weder in dieser Form noch in Teilen zuvor als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere akademische Prüfung eingereicht.

Ich bin mit einer Überprüfung der Einhaltung allgemein geltender wissenschaftlicher Standards, insbesondere auch unter Verwendung elektronischer Datenverarbeitungsprogramme, einverstanden.

Clausthal-Zellerfeld, am 10. Oktober 2019.

Dipl.-Ing. Horst Mögelin